

RIE A, n° 710.

N° D'ORDRE :

1471.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

PAR

M. E. BAUER.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE RAYONNEMENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *14 juin* 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY,	<i>Président.</i>
G. URBAIN,	} <i>Examineurs.</i>
JEAN PERRIN,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

RIE A, N° 710.
N° D'ORDRE :
1471.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

PAR

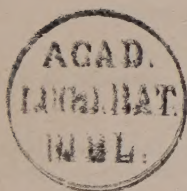
M. E. BAUER.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE RAYONNEMENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *14 juin* 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*
G. URBAIN, }
JEAN PERRIN, } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. G. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. G. N.).
Professeurs.....	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. G. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. G. N.).
	PEREZ.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A MES MAITRES

P. LANGEVIN ET JEAN PERRIN.

Témoignage de profonde gratitude.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES SUR LE RAYONNEMENT.

INTRODUCTION.

Depuis les recherches fondamentales de Kirchhoff, on sait que l'émission de chaleur et de lumière par la matière peut se faire par deux mécanismes différents : par *rayonnement purement thermique* ou par effet de *luminescence*. Dans le premier cas, l'énergie de rayonnement est empruntée tout entière à l'énergie interne de la matière en équilibre thermique; dans le second, il y a transformation directe, irréversible en général, d'autres formes d'énergie, chimique ou électrique par exemple, en énergie électromagnétique.

Kirchhoff a montré en outre que le problème du rayonnement purement thermique se réduit au fond à une seule question d'ordre universel, qui ne met en jeu que les propriétés générales de la matière et de l'éther. Voici, en effet, en quels termes il s'exprime :

« Lorsqu'une enceinte est formée par des corps à la même température, et lorsque aucune radiation ne peut les traverser, chaque faisceau de rayons, à l'intérieur de l'enceinte, est constitué en qualité et en intensité comme s'il venait d'un corps absolument noir de même température; il est donc indépendant de la nature et de la forme des corps et n'est fonction que de la température ⁽¹⁾. »

(1) KIRCHHOFF, *Ostwalds Klassiker*, n° 100, *Abh. Berl. Akad.*, 1861

Ce rayonnement qui s'établit à l'intérieur d'une enceinte isotherme est ce qu'on a appelé le *rayonnement du corps noir*. L'intensité d'une radiation monochromatique dans le spectre du corps noir est « une fonction de la longueur d'onde et de la température dont la recherche est du plus grand intérêt. De grandes difficultés s'opposent à sa détermination expérimentale qu'il est permis cependant de croire possible, car elle est sans doute de forme simple, comme toutes les fonctions qui ne dépendent pas des propriétés de corps particuliers ⁽¹⁾ ».

On peut ajouter pour les mêmes raisons qu'il doit être possible de trouver ou d'expliquer la forme de cette fonction par des considérations théoriques.

Si cette question fondamentale est résolue, les lois de Kirchhoff permettent de réduire tous les problèmes d'émission purement thermique à des problèmes d'absorption, et réciproquement.

Au contraire, lorsqu'un corps rayonne par luminescence, il est impossible de rien affirmer *a priori* sur la nature de son émission. Le mot luminescence ne fait qu'écartier *une* possibilité. Seule une étude directe, très compliquée en général, peut nous faire connaître les énergies nouvelles qui entrent en jeu et le mécanisme de leur transformation en énergie électromagnétique. Cette recherche n'a guère été ébauchée que dans un très petit nombre de cas, sans résultats bien nets ⁽²⁾. Il est même souvent difficile, comme on le verra, d'être bien sûr qu'on a affaire à un phénomène de luminescence.

Le problème du rayonnement se subdivise donc en deux questions distinctes. Cette Thèse comprend deux

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, t. CIX, 1860, p. 292.

⁽²⁾ Un des phénomènes de luminescence les mieux connus est la phosphorescence, grâce aux travaux de Lenard et de son école.

Parties correspondant chacune à un des aspects du problème. La première est consacrée au rayonnement du corps noir, la seconde à l'émission et à l'absorption des flammes et des gaz incandescents.

J'essaierai d'abord de résumer et de discuter brièvement les efforts faits pour déterminer *a priori* la fonction de la température et de la longueur d'onde, dont Kirchhoff a démontré l'existence, et pour mettre les résultats théoriques en accord avec l'expérience.

Comme on le verra, les travaux de Lord Rayleigh, Lorentz, Jeans, Sir J.-J. Thomson, Einstein et surtout de Max Planck, nous ont mis sur la voie d'une solution. Mais la question n'en reste pas moins une des plus obscures, et par là même des plus importantes de la Physique actuelle.

La seconde Partie de ce travail est consacrée à des expériences sur le rayonnement des flammes. Mes recherches ont démontré que la loi de Kirchhoff s'applique à toutes les raies et bandes que j'ai étudiées et qui occupent une grande étendue du spectre des flammes, depuis le violet jusqu'à l'extrême infrarouge ($\lambda = 24^{\mu}$). Il semble donc, contrairement aux théories de Pringsheim et d'autres physiciens, que les effets de luminescence ne jouent qu'un rôle négligeable dans les phénomènes d'émission et d'absorption par les flammes et les vapeurs métalliques incandescentes. D'ailleurs, une discussion directe montrera, je crois, que la théorie de la luminescence est en contradiction avec les expériences de M. Pringsheim lui-même.

Cependant, là où se produisent des réactions chimiques intenses, à l'intérieur des ondes explosives telles que celle qui forme le cône bleu des flammes de bec Bunsen, il se produit des phénomènes de luminescence, qui sont assez difficiles à mettre en évidence lorsque la température finale

des gaz est très élevée, car ils sont masqués en partie par l'effet de température. Leur existence est indubitable cependant, et je suis arrivé à évaluer directement leur importance.

Ces recherches ont été faites presque en entier au laboratoire de M. Langevin, à l'École de Physique et Chimie industrielle. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il n'a cessé d'y porter, pour les encouragements et les précieux conseils qu'il m'a donnés maintes fois au cours de ces recherches.

J'avais été arrêté longtemps, au début de mes expériences, par des difficultés relatives à la mesure de l'énergie des rayons restants de la fluorine. Ce n'est que pendant un trop court séjour à Berlin, au laboratoire de M. Rubens et grâce à son aide bienveillante, que ces difficultés ont pu être surmontées.

Enfin, dans une Partie importante de mon travail, je me suis servi d'une méthode imaginée par M. C. Féry, et de quelques appareils qu'il a bien voulu mettre à ma disposition. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements.

PREMIÈRE PARTIE.

Les théories du rayonnement du corps noir.

CHAPITRE I.

LES LOIS THERMODYNAMIQUES DU RAYONNEMENT.

1. Définitions et notations. — Rappelons d'abord quelques notions fondamentales et posons les notations dont nous nous servirons constamment au cours de ce travail. Nous nous rapprocherons autant que possible des notations classiques, en particulier de celles des admirables leçons de Planck ⁽¹⁾.

1° Soit un milieu quelconque, matériel ou vide, parcouru par des perturbations électromagnétiques qui se propagent en ligne droite dans les diverses directions de l'espace ⁽²⁾. Considérons, parmi les rayons qui passent à travers un élément de surface dS , ceux qui sont compris dans un cône infiniment petit d'ouverture $d\Omega$ perpendiculaire à dS . Pendant un temps dt , il passera le long de ces rayons, à travers l'élément dS , une quantité d'énergie

$$(1) \quad \delta \, dS \, d\Omega \, dt.$$

δ s'appelle l'*intensité spécifique totale* du rayonnement considéré, et correspond à l'éclat en photométrie. Cette grandeur est une fonction quelconque des coordonnées de la direction $d\Omega$ et du temps.

Le théorème de Fourier permet de décomposer le rayon-

⁽¹⁾ MAX PLANCK, *Vorlesungen über die Theorie der Warme Strahlung*, Leipzig, J.-A. Barth, 1906.

⁽²⁾ En faisant abstraction des phénomènes de diffraction.

nement total, en un spectre de longueurs d'ondes λ ou de fréquences ν ; λ et ν étant reliées par l'équation

$$(2) \quad \nu = \frac{V}{\lambda};$$

V étant la vitesse de propagation des ondes dans le milieu considéré.

On peut alors poser

$$(3) \quad \int I_\nu d\nu = \int I_\lambda d\lambda = \mathfrak{J}.$$

I_ν et I_λ sont les *intensités spécifiques du rayonnement monochromatique* caractérisé par la fréquence ν ou la longueur d'onde λ .

Les relations (2) et (3) donnent

$$(4) \quad I_\lambda = I_\nu \frac{V}{\lambda^2}.$$

Enfin, pour tenir compte avec Kirchhoff des phénomènes de polarisation, on peut décomposer le vecteur lumineux suivant deux directions perpendiculaires entre elles et normales au rayon. L'intensité I_ν est à chaque instant égale à la somme des intensités relatives aux deux composantes, K_ν et K'_ν

$$(5) \quad I_\nu = K_\nu + K'_\nu.$$

Lorsque le rayon n'est pas polarisé, on a

$$K_\nu = K'_\nu, \quad I_\nu = 2K_\nu.$$

2° La *densité de l'énergie* u au point considéré, c'est-à-dire la quantité d'énergie qui se trouve à un instant déterminé dans l'unité de volume, est donnée par l'expression

$$(6) \quad u = \frac{1}{V} \int \mathfrak{J} d\Omega \quad (1).$$

(1) En effet, considérons autour du point O où nous voulons déter-

La densité en volume de la radiation monochromatique ν sera

$$(7) \quad u_{\nu} = \frac{1}{V} \int I_{\nu} d\Omega = \frac{1}{V} \int (K_{\nu} + K'_{\nu}) d\Omega.$$

On a d'ailleurs comme pour l'intensité spécifique [éq. (4)]

$$(7 \text{ bis}) \quad u_{\lambda} = u_{\nu} \frac{V}{\lambda^2}.$$

miner la densité, une petite sphère de rayon r , et parmi les rayons qui traversent cette sphère, ceux qui se propagent dans une direction déterminée OV .

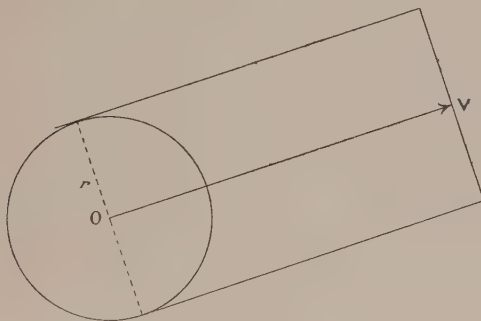


Fig. 1.

L'énergie qui traverse la sphère pendant l'unité de temps, le long de ces rayons, est

$$dE = \delta dS d\Omega = \pi r^2 \delta d\Omega.$$

Cette énergie est contenue dans le cylindre de hauteur V et de base πr^2 . La densité de l'énergie transportée par ces rayons est donc, au voisinage du point O ,

$$du = \frac{dE}{\pi r^2 V} = \frac{\delta}{V} d\Omega.$$

Lorsqu'on tient compte des rayons qui se propagent dans toutes les directions

$$u = \frac{1}{V} \int \delta d\Omega.$$

Lorsque la radiation est parfaitement diffusée, c'est-à-dire uniformément répartie entre les diverses directions de l'espace et non polarisée, on a, en intégrant les équations (6) et (7),

$$(8) \quad u = \frac{4\pi\mathfrak{D}}{V},$$

$$(9) \quad u_{\nu} = \frac{4\pi I_{\nu}}{V} = \frac{8\pi K_{\nu}}{V}.$$

Lorsque le milieu considéré est le vide, V est égal à la vitesse de la lumière $c = 3 \times 10^{10}$ C.G.S.

3° Dans un milieu matériel, V est, en général, fonction de la longueur d'onde. De plus, il peut y avoir *émission*, *absorption* et *diffusion* de l'énergie rayonnante.

Bornons-nous aux milieux isotropes et faisons abstraction de la polarisation. Un élément de volume $d\tau$ émettra pendant le temps dt , dans un angle solide $d\Omega$, une énergie de rayonnement dont la portion comprise entre les fréquences ν et $\nu + d\nu$ sera

$$\varepsilon_{\nu} d\tau d\Omega d\nu dt.$$

ε_{ν} s'appelle le *coefficient d'émission* du milieu pour la fréquence ν ; c'est une fonction de l'état du milieu, de sa température, etc.

Soit, d'autre part, dl la longueur interceptée par $d\tau$ sur les rayons considérés. Une partie de l'énergie rayonnante qui vient des autres régions de l'espace pour entrer dans l'élément $d\tau$, le long des rayons considérés, disparaît sur le trajet dl par absorption et diffusion. La fraction perdue le long de dl s'écrit

$$(\alpha_{\nu} + \beta_{\nu}) dl.$$

α_{ν} est le *coefficient d'absorption*, β_{ν} le *coefficient de diffusion*.

4° Examinons enfin le cas d'un *corps de dimensions finies*,

limité par une surface S qui peut posséder un pouvoir réflecteur. Considérons les rayons de fréquence ν qui sortent d'un élément dS de cette surface et qui sont compris à l'intérieur d'un cône d'angle solide $d\Omega$.

Une partie de l'énergie rayonnante, qui s'échappe de dS en une seconde le long de ces rayons, a pris naissance à l'intérieur de S , soit $E_\nu dS d\Omega d\nu$ sa valeur, le reste vient des corps extérieurs à S , mais s'est affaibli en route par réflexion sur les surfaces de discontinuité, diffusion et absorption. Ne nous occupons que des pertes par absorption (transformation de l'énergie rayonnante en une autre énergie). Ces pertes constituent une fraction A_ν de l'énergie qui a pénétré à l'intérieur du corps considéré; E_ν s'appelle le *pouvoir émissif* du corps par unité de surface et d'angle solide, A_ν son *pouvoir absorbant* pour les rayons étudiés ⁽¹⁾.

Si, au lieu d'un élément de surface dS et d'un cône infiniment petit $d\Omega$, nous considérons une surface d'émission S et un faisceau de rayons d'ouverture finie Ω , le pouvoir émissif total aura pour valeur $\int_S \int_\Omega E_\nu dS d\Omega$, et le pouvoir absorbant sera une moyenne entre les valeurs de A_ν relatives aux divers faisceaux élémentaires ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Soit $I_\nu dS d\Omega d\nu$ l'énergie incidente. Lorsqu'il n'y a ni réflexion ni diffusion, l'énergie totale qui sort de dS est

$$[I_\nu(1 - A_\nu) + E] dS d\Omega d\nu.$$

Dans les autres cas, on peut former aisément une expression du même genre où entrent les pouvoirs réflecteur, diffusant et absorbant qu'il faut connaître chacun. Les deux seuls cas où les mesures se font aisément est celui où il n'y a ni réflexion ni diffusion, et celui où le corps considéré est opaque, c'est-à-dire absorbe ou réfléchit toute l'énergie incidente.

⁽²⁾ Comme on le voit, il est nécessaire lorsqu'on fait une mesure d'émission ou d'absorption, de bien définir le *champ*, c'est-à-dire

2. Les lois de Kirchhoff ⁽²⁾. — Considérons une enceinte fermée imperméable à la chaleur ⁽³⁾, contenant en son intérieur un nombre quelconque de corps en *équilibre thermique* à la température absolue T . Supposons réalisé l'état d'équilibre thermodynamique pour lequel l'entropie a sa valeur maximum. Le principe de Carnot permet alors de démontrer d'une façon absolument rigoureuse les lois suivantes :

1^o *Loi de Lambert* (établie en toute rigueur par Fournier) :

En chaque point, l'énergie rayonnante est répartie uniformément entre les différentes directions de l'espace.

En d'autres termes, le rayonnement est parfaitement diffusé. Cette loi est vraie, non seulement pour le rayonnement total, mais pour chaque longueur d'onde (Kirchhoff).

2^o *L'intensité spécifique I_ν , d'une radiation monochromatique de fréquence ν est en chaque point en raison inverse du carré de sa vitesse de propagation V . Elle ne dépend pas*

la portion de matière qu'on étudie, et l'ouverture des faisceaux qui viennent des divers points de ce champ. Il faut pour cela choisir deux diaphragmes, un diaphragme de champ et un diaphragme d'ouverture ou iris (Cf. DRUDE, *Précis d'Optique* adapté par M. Boll, t. I, p. 61; WINKELMANN, *Handb. d. Phys.*, t. VI, p. 212). La profondeur du champ est limitée en général par des surfaces sur lesquelles la température ou les coefficients d'émission et d'absorption subissent des discontinuités.

⁽²⁾ KIRCHHOFF, *Berl. Ber.*, 1859, p. 216; *Pogg. Ann.*, t. CLXIX, 1860, p. 275-301. La démonstration de Kirchhoff est assez compliquée. Outre les Mémoires de Kirchhoff, on pourra consulter les traités classiques : Planck, Bouasse, Drude, etc. Une démonstration très simple se trouve dans PRINGSHEIM, *Rapports au Congrès de Physique* de 1900, t. II, p. 100.

⁽³⁾ On peut supposer les parois parfaitement réfléchissantes et non conductrices de la chaleur. En pratique, il suffit qu'elles soient opaques et maintenues à une température uniforme.

des autres propriétés du milieu ni de la forme ni des dimensions de l'enceinte. Le produit $I_\nu \times V^2$ est donc parfaitement déterminé, lorsqu'on se donne la température T et la fréquence ν .

On peut écrire

$$(10) \quad I_\nu = \frac{1}{V^2} \Phi(\nu, T).$$

En particulier, dans le vide, $V = c$, la répartition de l'énergie entre les fréquences n'est fonction que de la température. Si l'on considère deux points de l'enceinte où les indices de réfraction ont les valeurs n et n' , les intensités spécifiques I_ν et I'_ν des radiations de fréquence ν en ces deux points sont entre elles comme le carré des indices

$$\frac{I_\nu}{I'_\nu} = \frac{n^2}{n'^2}.$$

Cette équation classique est une conséquence immédiate de la relation (10).

Si l'on perce dans la paroi isotherme un trou assez petit par rapport aux dimensions de l'enceinte pour que le flux d'énergie qui s'en écoule ne modifie pas sensiblement l'équilibre, il en sortira, par unité de surface et d'angle solide, dans l'intervalle de fréquence compris entre ν et $\nu + d\nu$, une énergie rayonnante égale à $I_\nu d\nu$. C'est pour cette raison qu'on appelle en général I_ν le pouvoir émissif du corps noir, à la température T , pour la radiation ν . Cette quantité est, comme on le sait, susceptible de mesure expérimentale (1).

3° *Le rapport $\frac{\epsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ des coefficients d'émission et d'absorption d'un milieu quelconque à la température T , pour les*

(1) W. WIEN et O. LUMMER, *Wied. Ann.*, t. LVI, 1895, p. 451. — Voir les travaux de Lummer et Pringsheim, Paschen, etc.

radiations de fréquence ν , ou encore le rapport $\frac{E_\nu}{A_\nu}$ des pouvoirs émissif et absorbant d'un corps quelconque en équilibre thermique est égal au pouvoir émissif du corps noir à la même température T et pour la même fréquence

$$(11) \quad \frac{\epsilon_\nu}{\alpha_\nu} = \frac{E_\nu}{A_\nu} = I_\nu = \frac{1}{V^2} \Phi(\nu, T).$$

Cette équation est la forme la plus condensée qu'on puisse donner aux lois de Kirchhoff.

Elle est encore vraie si le corps considéré n'est pas à l'intérieur d'une enceinte isotherme, à la condition que l'équilibre thermodynamique soit complètement établi.

Pour un faisceau d'ouverture finie Ω et une surface d'émission S , on a évidemment

$$\int \int \frac{E_\nu}{A_\nu} dS d\Omega = \int \int I_\nu dS d\Omega = I_\nu S \Omega.$$

L'équation (10) peut encore s'écrire, en tenant compte de (9),

$$(12) \quad u_\nu = \frac{4\pi}{V^3} \Phi(\nu, T) \quad \text{ou bien} \quad u_\nu \frac{V^3}{\nu^3} = \Psi(\nu, T),$$

Ψ étant encore une fonction universelle.

En remarquant que $\lambda = \frac{V}{\nu}$ et que $u_\nu \frac{V^3}{\nu^3} = u_\nu \lambda^3$, on peut dire avec Planck : dans l'équilibre thermodynamique, l'énergie d'un rayonnement monochromatique, contenue dans un cube ayant un côté égal à la longueur d'onde, est la même pour tous les corps. C'est une fonction de la température et de la fréquence seulement ⁽¹⁾.

Température du rayonnement (définition provisoire). — Les lois de Kirchhoff montrent donc que le rayonnement

⁽¹⁾ On peut remarquer l'analogie de cet énoncé et du théorème de l'équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté (Cf. Chap. III, p. 42.

du corps noir dans le vide (ou pratiquement dans l'air) est une fonction universelle de la température et de la fréquence, mais ne nous donnent aucun renseignement sur sa forme. On appelle, pour abrégé, le rayonnement qui s'établit dans une enceinte en équilibre thermique, *rayonnement noir* (Schwarze Strahlung), et la température T de l'enceinte, *température de ce rayonnement*. Cette définition vaut, soit pour le rayonnement total, soit pour le rayonnement monochromatique. On peut donc appeler *température d'un faisceau monochromatique* d'intensité I_ν , la température d'un corps noir à l'intérieur duquel l'intensité spécifique des rayons de fréquence ν est égale à I_ν ⁽¹⁾. Comme on le verra, la loi de Wien permet de démontrer que la température ainsi définie provisoirement se confond avec la température thermodynamique.

L'intensité spécifique I_ν se conserve pendant la propagation libre. C'est un théorème classique de photométrie. En particulier, si l'on place un système quelconque de miroirs et de lentilles sur le trajet des ondes de manière à les faire converger, l'éclat de l'image est égal à l'éclat de l'objet. La température se conserve également pendant la propagation, et la température d'une image du Soleil est égale à la température du Soleil, aux pertes près par réflexion, absorption, etc.

La température est donc une grandeur caractéristique d'un faisceau monochromatique, tant qu'il n'y a ni émission, ni absorption, ni diffusion sur le trajet des rayons. Cette température est facile à déterminer par la simple mesure spectrophotométrique de l'éclat d'une image. C'est le principe des *pyromètres optiques* qu'on étalonne en général sur un corps noir.

Dans une enceinte isotherme, les températures de tous

⁽¹⁾ On emploie souvent la désignation plus compliquée de *température noire* du faisceau.

les faisceaux sont les mêmes. Il y a équilibre thermique entre les diverses couleurs et les différentes directions de l'espace.

Pour aller plus loin, et pour préciser la notion de température, il faut faire intervenir le travail de la pression de radiation (Boltzmann) et l'effet Döppler (Wien).

3. La pression de radiation. — Maxwell a montré le premier que la lumière exerce des actions mécaniques sur la matière ⁽¹⁾. La théorie des tensions et pressions à laquelle est due cette découverte est un peu particulière. Mais on retrouve les mêmes résultats d'une façon tout à fait générale dans la théorie de Lorentz ⁽²⁾. On peut se rendre compte du mécanisme du phénomène en considérant l'action d'une onde électromagnétique sur un plan métallique parfaitement conducteur et réfléchissant ⁽³⁾, ou plus simplement encore sur un électron libre ⁽⁴⁾.

On sait que, dans toute onde électromagnétique, le champ électrique $\vec{h}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ sont perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation C (fig. 2). A chaque instant, les valeurs des énergies électrique et magnétique sont égales; par exemple, si les ondes sont périodiques, les deux champs sont toujours en concordance de phase. Lorsqu'une perturbation électromagnétique vient rencontrer un électron, celui-ci est entraîné par le champ électrique et donne naissance à un élément de courant qui a même direction et même sens que le vecteur $\vec{h}$. Le champ magnétique agit à son tour,

(1) MAXWELL, *Traité d'Électricité et de Magnétisme*, t. II, p. 495.

(2) LORENTZ, *Versuch einer Théorie*, etc., Leyde, 1895. *Ions, électrons et corpuscules*, p. 450. — M. ABRAHAM, *Ann. de Phys.*, t. XIV, 1904, p. 236.

(3) M. PLANCK, *Wärmestrahlung*, p. 49.

(4) LANGEVIN, *Cours au Collège de France*, 1905-1906.

sur le courant ainsi créé, et, d'après la règle des trois doigts, la force résultante $\vec{f}$ est dirigée dans le sens de propagation de l'onde.

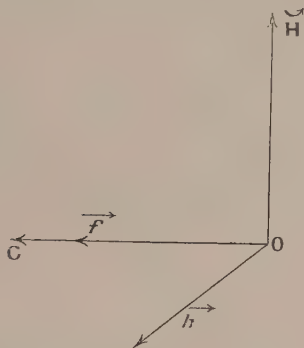


Fig. 2.

Une portion de matière quelconque, contenant en son intérieur un grand nombre d'électrons, un miroir conducteur par exemple, sera donc repoussé par un rayon lumineux d'autant plus que ces électrons seront plus mobiles. Les phénomènes ne dépendent que de l'existence simultanée des champs électrique et magnétique dans l'éther. Ils ont lieu pendant l'émission comme pendant la réflexion et l'absorption, et produisent dans ce cas une sorte d'effet de recul.

On peut calculer d'une façon tout à fait générale les pressions de radiation, en introduisant avec Lorentz, Poincaré, Abraham, la *quantité de mouvement électromagnétique*. Les actions d'un champ électromagnétique sur la matière en mouvement ne satisfont pas au principe de l'égalité de l'action et de la réaction. Cependant, on peut laisser aux lois du mouvement la forme des équations de la mécanique, en admettant l'existence d'une quantité de mouvement d'origine électromagnétique $\vec{G}_e$ présente dans

l'éther en tous les points où se trouvent simultanément un champ électrique et un champ magnétique. Cette quantité a pour valeur

$$G_e = \frac{1}{4\pi c^2} \int \vec{h} \times \vec{H} d\tau = \frac{1}{4\pi c^2} \int \vec{P} d\tau,$$

$\vec{P}$ étant le vecteur de Poynting ⁽¹⁾, l'intégrale étant étendue au volume entier τ , où les champs ne sont pas nuls. Pour équilibrer les impulsions dues aux variations de cette quantité de mouvement, il faut faire agir, sur les corps matériels qui limitent la région considérée de l'éther, une force

$$F = \frac{dG_e}{dt}.$$

Considérons, en particulier, une onde plane se propageant librement. Prenons l'axe des x dans la direction du rayon; nous aurons, en orientant convenablement les deux autres axes de coordonnées,

$$h_x = h_z = H_x = H_y = 0, \quad H_z = \sqrt{\frac{K_0}{\mu_0}} h_y.$$

L'énergie par unité de volume sera

$$u = \frac{K_0 h_y^2}{4\pi};$$

la quantité de mouvement par unité de volume sera dirigée suivant l'axe des x et aura pour valeur

$$G_{ex} = \sqrt{\frac{K_0}{\mu_0}} \frac{h_y^2}{4\pi c^2} = \frac{K_0}{4\pi c} h_y^2 = \frac{u}{c}.$$

La quantité de mouvement, transportée en une seconde par les ondes considérées à travers l'unité de surface nor-

⁽¹⁾ Le symbole $\vec{h} \times \vec{H}$ représente le produit vectoriel des deux vecteurs. La flèche recourbée caractérise un vecteur *axial*.

male à la direction de propagation, sera donc égale à $\frac{E}{c}$, E étant le flux d'énergie qu'elles font passer chaque seconde à travers la même surface.

Si ces ondes tombent sur une surface *parfaitement absorbante*, il disparaît par unité de temps une quantité de mouvement $\frac{E}{c}$. Il faudra donc, pour maintenir l'équilibre, faire agir sur cette surface une pression dirigée vers la normale extérieure et égale à

$$p = \frac{E}{c}.$$

Si la normale à la surface considérée fait avec le rayon un angle θ , la quantité de mouvement absorbée en une seconde par unité de surface est $E \cos \theta$. L'impulsion résultante est équilibrée par une pression normale

$$p = \frac{E}{c} \cos^2 \theta$$

et une pression tangentielle

$$\frac{E}{c} \cos \theta \sin \theta.$$

Cas le plus général. — S'il y a réflexion, absorption et émission, on a, en appelant E_i le flux d'énergie incidente, θ_i l'angle d'incidence, E_r le flux réfléchi, θ_r l'angle de réflexion, E_e le flux émis, θ_e l'angle correspondant

$$(13) \quad p = \frac{1}{c} (E_i \cos^2 \theta_i + E_r \cos^2 \theta_r + E_e \cos^2 \theta_e).$$

Nous n'écrirons pas la pression tangentielle.

Si les rayons, au lieu d'être parallèles, forment un faisceau divergent, on peut écrire

$$E = \int d\Omega,$$

$\int$ étant l'intensité spécifique totale, et l'on a, dans un

milieu où la vitesse de propagation des ondes est V ,

$$p = \frac{1}{V} \int (\mathfrak{J}_i + \mathfrak{J}_r + \mathfrak{J}_e) \cos^2 \theta \, d\Omega,$$

l'intégration étant étendue à l'angle solide 2π .

Si le rayonnement est parfaitement diffusé (corps noir)

$$\mathfrak{J}_i + \mathfrak{J}_r + \mathfrak{J}_e = \text{const.} = 2\mathfrak{J},$$

le facteur 2 s'introduit du fait que deux rayons inverses se propagent dans chaque direction. D'où

$$(15) \quad p = \frac{J}{V} \int_0^{2\pi} 2\pi \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta = \frac{4\pi\mathfrak{J}}{V} = \frac{u}{3},$$

u étant la densité totale de l'énergie rayonnante au voisinage de la surface.

Les prévisions de Maxwell ont été entièrement vérifiées par les travaux admirables de P. Lebedew ⁽¹⁾, Nichols et Hull ⁽²⁾, Poynting ⁽³⁾.

Malgré les grandes difficultés des mesures, l'accord entre la théorie et l'expérience est aussi parfait que possible. Les divergences ne sont plus aujourd'hui que de l'ordre du centième.

L'existence de la pression de radiation ne fait donc aucun doute. D'ailleurs, dès 1883, A. Bartoli a montré qu'elle est une conséquence nécessaire des phénomènes du rayonnement et des principes de la Thermodynamique ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ P. LEBEDEW, *Rapports au Congrès international de Physique*, t. II, 1900, p. 133.

⁽²⁾ NICHOLS et HULL, *Proc. American Academy*, t. XXVIII, 1903, p. 559. — *Drudes Ann.*, t. XII, 1903, p. 225.

⁽³⁾ POYNTING, *Phil. Mag.*, t. IX, 1905, p. 169; *Bulletin de la Soc. franç. de Phys.*, 1910, p. 5.

⁽⁴⁾ A. BARTOLI, *Nuovo Cimento*, t. XV, 1883, p. 195.

4. **Loi de Stefan-Boltzmann.** — L. Boltzmann ⁽¹⁾, en 1884, a rendu plus exactes les déductions de Bartoli. En appliquant d'une façon rigoureuse au rayonnement du corps noir les lois de la Thermodynamique, et en tenant compte du travail de la pression de radiation, il a retrouvé une loi découverte expérimentalement par Stefan ⁽²⁾ et qui s'énonce :

Le pouvoir émissif total du corps noir est proportionnel à la quatrième puissance de la température absolue :

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{J} = AT^4 \\ \text{ou bien} \\ u = \alpha T^4 \\ \text{ou encore} \\ e = \pi \mathfrak{J} = \sigma T^4. \end{array} \right.$$

Cette loi a été vérifiée maintes fois avec toute la précision désirable. C'est une des mieux établies de la Physique.

D'après Kurlbaum, ⁽³⁾, on a

$$\sigma = 5,32 \times 10^{-5} \frac{\text{ergs}}{\text{degré}^4\text{-sec}}, \quad A = 1,692 \times 10^{-5},$$

$$\alpha = 7,06 \times 10^{-15} \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3\text{-degré}^4}.$$

D'après M. Féry ⁽⁴⁾,

$$\sigma = 6,3 \times 10^{-5}, \quad A = 1,98 \times 10^{-5}, \quad \alpha = 8,4 \times 10^{-15}.$$

⁽¹⁾ BOLTZMANN, *Wied. Ann.*, t. LXV, 1884, p. 291.

⁽²⁾ J. STEFAN, *Wien. Ber.*, t. LXXIX, 1879, p. 391. Les expériences de Tyndall, Dulong et Petit, etc., sur lesquelles s'appuie Stefan, ont porté sur des corps *non noirs*. C'est donc à un hasard heureux et à l'imprécision des mesures qu'est due la découverte de cette loi.

⁽³⁾ KURLBAUM, *Wied. Ann.*, t. LXV, 1898, p. 746. — Cf. BAUER et MOULIN, *Journal de Physique*, 1910.

⁽⁴⁾ FÉRY, *Ann. Chim. phys.*, t. XVII, 1909, p. 267.

Voici, en quelques mots, la démonstration de Boltzmann. Soit une enceinte de volume τ , formant corps noir à la température absolue T ; une de ses parois est constituée par un piston mobile parfaitement réfléchissant, au voisinage duquel ne se trouve pas de matière, et qui permet de comprimer et de dilater le rayonnement comme on ferait d'un gaz. D'après la loi de Kirchhoff, la densité de l'énergie rayonnante u n'est fonction que de T . L'état du système dépend donc de T et de τ seulement.

A une variation infiniment petite dT et $d\tau$ des paramètres, correspondra d'après (15) un travail de la pression de radiation

$$d\mathcal{E} = \frac{u}{3} d\tau,$$

une variation d'énergie

$$dU = u d\tau + \tau \frac{du}{dT} dT$$

et une variation d'entropie

$$(16) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + d\mathcal{E}}{T} = \frac{4}{3} \frac{u}{T} d\tau + \frac{\tau}{T} \frac{du}{dT} dT.$$

Écrivons que cette expression est une différentielle exacte

$$\frac{1}{T} \frac{du}{dT} = \frac{4}{3} \frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{4}{3} \frac{u}{T^2},$$

c'est-à-dire

$$T \frac{du}{dT} = 4u,$$

d'où

$$u = \alpha T^4.$$

La loi de Stefan permet de définir rigoureusement la température du rayonnement *total*.

Elle fournit également une première condition qui limite la généralité de la fonction $\Phi(\nu, \tau)$.

5. **Loi de Wien.** — Pour connaître plus exactement la

fonction de Kirchhoff et définir, d'une façon précise, la température du rayonnement monochromatique, il faut, avec M. Wien ⁽¹⁾, faire intervenir le principe de Döppler-Fizeau.

Considérons d'abord une enceinte absolument *vide de matière*, dont toutes les parois sont constituées par des *miroirs parfaits*, et qui contient en son intérieur une certaine quantité d'énergie rayonnante. La distribution initiale de cette énergie entre les diverses fréquences est absolument arbitraire et se conserve indéfiniment, car il n'y a dans l'éther, tel que nous le révèle la théorie électromagnétique de la lumière, aucun mécanisme capable de produire des échanges entre les différentes régions du spectre. Il n'y a aucune évolution vers un état déterminé; chaque train d'ondes monochromatiques se propage pour son compte indépendamment des autres.

Mais, si l'on introduit dans l'enceinte une portion de matière (une parcelle de charbon, par exemple), capable d'absorber et d'émettre des radiations, il se produit aussitôt un échange irréversible d'énergie entre les radiations de diverses fréquences dont les températures s'égalisent. D'après la loi de Kirchhoff, une fois l'équilibre établi, la distribution de l'énergie dans le spectre est parfaitement déterminée par la température finale T de la matière introduite.

Il s'est établi dans l'enceinte le rayonnement d'un corps noir à la température T .

Ce moyen n'est pas le seul qui permette de modifier la répartition de l'énergie entre les longueurs d'onde à l'intérieur d'une enceinte absolument vide et parfaitement réfléchissante. En effet, supposons qu'une des parois soit constituée par un piston mobile dans une direction perpendiculaire à son plan. Lorsqu'on déplace celui-ci, la longueur

(1) W. WIEN, *Berl. Ber.*, 1893; *Wied. Ann.*, t. LII, 1894, p. 132.

d'onde des rayons qui viennent s'y réfléchir change par suite de l'effet Döppler-Fizeau; en même temps est mis en jeu un certain travail de la pression de radiation. Ce double phénomène produit une nouvelle distribution de l'énergie dans le spectre de l'enceinte.

Une telle transformation *adiabatique* peut s'effectuer d'une façon réversible, lorsque le mouvement du piston est infiniment lent, car le phénomène de Döppler change alors de signe avec le sens du mouvement du miroir. De plus, les effets produits au voisinage du miroir mobile peuvent se propager dans tout le volume de l'enceinte et s'y répartir uniformément avant que le piston ait bougé d'une façon notable. Si le rayonnement est parfaitement diffusé au début de la transformation et reste tel pendant toute sa durée ⁽¹⁾, la pression de radiation, qui ne dépend jamais de la distribution spectrale du rayonnement, mais seulement de son intensité totale et de sa répartition dans l'espace, est entièrement déterminée par le volume τ de l'enceinte. Son travail ne dépend que des volumes initial et final.

Delà va résulter le lemme fondamental de la loi de Wien : *si le rayonnement, à l'intérieur d'une enceinte parfaitement réfléchissante et absolument vide, est primitivement noir, une transformation adiabatique lui conserve ce caractère.*

En effet, diminuons le volume de l'enceinte d'une façon réversible. Nous effectuons un certain travail $\mathfrak{E}$. Si le rayonnement n'est pas noir après la compression, nous pouvons introduire à l'intérieur de l'enceinte une parcelle

(1) Le phénomène de Döppler modifie la distribution du rayonnement dans l'espace. Lorsque le miroir fuit devant les ondes, l'énergie réfléchie se concentre vers les grandes incidences. Pour que le rayonnement reste parfaitement diffusé, il est donc nécessaire que les réflexions successives sur les autres parois rétablissent l'isotropie. C'est ce qui a lieu en général, sauf lorsque l'enceinte est un parallélépipède rectangle parfait.

de charbon infiniment petite qui rétablit l'équilibre thermodynamique par un phénomène irréversible. D'ailleurs, l'introduction de cette parcelle peut se faire sans dépenser de travail, et, comme elle est infiniment petite, sans apporter d'énergie de l'extérieur. La densité totale de l'énergie reste donc constante pendant cette transformation, sa distribution spectrale varie seule. Retirons alors le morceau de charbon et ramenons l'enceinte à son volume initial par une compression adiabatique réversible. Le travail mis en jeu est $-\mathfrak{E}$. Si le rayonnement n'est pas noir après la compression, nous pouvons réintroduire la parcelle de charbon et revenir à l'état initial par une nouvelle transformation irréversible ayant les mêmes caractères que la première. Au total, nous aurons parcouru un cycle fermé irréversible, sans échange de travail ni de chaleur avec l'extérieur, ce qui est impossible. La proposition est donc démontrée.

L'équation des transformations adiabatiques réversibles s'établit en écrivant $dS = 0$ et $u = aT^4$ dans l'équation (16).

On obtient

$$(17) \quad \frac{1}{3} \frac{d\tau}{\tau} = - \frac{dT}{T}.$$

Une fois ce point acquis, il suffit de faire une étude plus serrée de la réflexion sur un miroir mobile pour obtenir la loi de Wien.

La démonstration que Wien en a donnée manque de rigueur et, par suite, de clarté ⁽¹⁾.

Celle que nous allons rappeler ici brièvement est due à Planck ⁽²⁾. Elle semble tout à fait correcte. Un autre raisonnement très intéressant, plus suggestif que celui de

⁽¹⁾ W. WIEN, *Wied. Ann.*, t. LII, 1894, p. 132. — Cf. DRUDE, *Lehrbuch der Optik*,

⁽²⁾ PLANCK, *Loc. cit.*, p. 68.

Planck, a été publié par Max Abraham ⁽¹⁾; il met bien nettement en évidence le sens thermodynamique de l'expression : température d'un rayonnement monochromatique. Malheureusement, il est critiquable parce qu'il s'appuie sur la notion de température qu'il doit justifier.

I. Considérons un miroir plan parfaitement réfléchissant, fuyant devant les ondes incidentes avec une vitesse $v = c \beta$, c étant la vitesse de la lumière. Nous négligerons les termes en β^2 , car la transformation est réversible, c'est-à-dire infiniment lente. Isolons, parmi les rayons qui tombent sur le miroir, ceux dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$, et l'angle d'incidence entre θ et $\theta + d\theta$.

Ils forment un faisceau d'angle solide

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta \, d\theta.$$

Soit I , son intensité spécifique.

Les rayons ainsi définis font passer en une seconde, à travers l'unité de surface d'un plan immobile parallèle au plan du miroir, une énergie

$$I_\nu \, d\nu \, d\Omega \cos \theta.$$

Après réflexion sur le miroir mobile, les fréquences, les angles, les énergies ont changé; le faisceau transformé fait passer chaque seconde, à travers l'unité de surface du même plan, l'énergie

$$I'_\nu \, d\nu' \, d\Omega' \cos \theta'.$$

On démontre aisément les relations suivantes ⁽²⁾ :

$$(18) \quad \frac{d\nu'}{d\nu} = \frac{\nu'}{\nu} = 1 - 2\beta \cos \theta$$

⁽¹⁾ M. ABRAHAM, *Drudes Ann.*, t. XIV, 1904, p. 236.

⁽²⁾ Voir PLANCK et MAX ABRAHAM, *loc. cit.* Ces relations se

et

$$\frac{d\theta'}{d\theta} = \frac{\sin \theta'}{\sin \theta} = \frac{1}{1 - 2\beta \cos \theta},$$

$$(19) \quad \frac{d\Omega'}{d\Omega} = \frac{1}{(1 - 2\beta \cos \theta)^2},$$

$$(20) \quad \frac{\cos \theta' + \beta}{\cos \theta - \beta} = \frac{1}{1 - 2\beta \cos \theta}.$$

L'intensité I_v est plus petite que I_v pour deux raisons :

1° L'énergie $I_v d\nu d\Omega \cos \theta$ qui se réfléchirait en une seconde sur l'unité de surface du miroir, s'il était immobile, se divise en deux portions : l'une E, qui vient frapper le miroir ; l'autre, qui remplit l'espace que celui-ci balaie pendant son déplacement, c'est-à-dire le parallélogramme ABCD (fig. 3). Cette dernière est égale à $\frac{I_v d\nu d\Omega}{c} \times \text{volume ABCD} = \beta I_v d\nu d\Omega$.

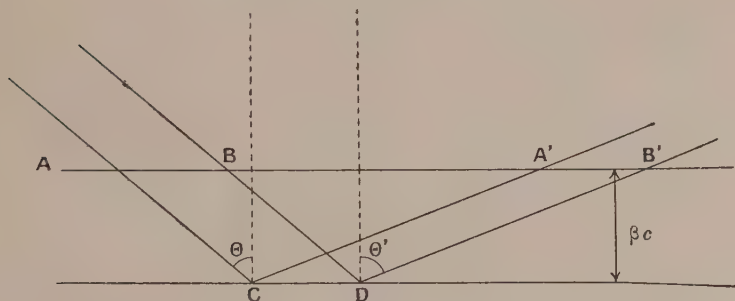


Fig. 3.

On a donc

$$(21) \quad E = I_v d\nu d\Omega (\cos \theta - \beta).$$

De même l'énergie renvoyée par le miroir en une seconde est égale à

$$(21') \quad E' = I_v' d\nu' d\Omega' (\cos \theta' + \beta);$$

démontrent par une simple construction d'Huyghens. Les formules n'ont la forme indiquée dans le texte que si l'on garde seulement les termes du premier ordre en β .

2° La pression de radiation des faisceaux incident et réfléchi est respectivement

$$\frac{E \cos \theta}{c} \quad \text{et} \quad \frac{E' \cos \theta'}{c}.$$

Le travail effectué en une seconde sera

$$\mathcal{E} = \beta (E \cos \theta + E' \cos \theta').$$

Mais, d'après le principe de la conservation de l'énergie, ce travail est égal à l'énergie perdue par les rayons. Donc

$$\mathcal{E} = E - E' = \beta (E \cos \theta + E' \cos \theta')$$

et

$$(22) \quad \frac{E'}{E} = \frac{1 - \beta \cos \theta}{1 + \beta \cos \theta'} = 1 - 2\beta \cos \theta.$$

D'où l'on tire finalement, à l'aide des relations (21) et (21'),

$$(23) \quad \frac{I'_{\nu'}}{I_{\nu}} = (1 - 2\beta \cos \theta)^2,$$

$$(23') \quad \frac{I_{\nu} d\nu'}{I_{\nu} d\nu} = (1 - 2\beta \cos \theta)^4 = \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^4.$$

On voit que les rapports des différentes grandeurs caractéristiques du faisceau transformé à celles relatives du faisceau primitif ne dépendent ni de sa fréquence, ni de son intensité, mais seulement de la grandeur purement cinématique $(1 - 2\beta \cos \theta)$.

II. Pour calculer la modification totale du rayonnement de l'enceinte, supposé primitivement noir, il ne reste plus qu'à prendre des moyennes. Ce calcul ne fait intervenir que des intégrations purement géométriques.

Considérons les radiations comprises entre les fréquences ν et $\nu + d\nu$. L'équation (21) montre que, pendant le temps δt , la réflexion sur le miroir fera sortir du domaine

$d\nu$ une énergie

$$(24) \quad \delta t \int I_\nu d\nu d\Omega (\cos \theta - \beta) \\ = \delta t 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} I_\nu d\nu \sin \theta (\cos \theta - \beta) d\theta = \pi I_\nu d\nu (1 - 2\beta) \delta t.$$

D'autre part, lorsque des rayons d'incidence θ et de fréquences comprises entre

$$\nu_1 = \frac{\nu}{1 - 2\beta \cos \theta} \quad \text{et} \quad \nu_1 + d\nu_1 = \frac{(\nu + d\nu)}{1 - 2\beta \cos \theta}$$

viennent frapper le miroir, les fréquences des rayons réfléchis sont comprises dans le domaine $d\nu$.

Soit I_{ν_1} , l'intensité spécifique des rayons incidents.

La formule de Taylor nous permet d'écrire

$$I_{\nu_1} = I_\nu + (\nu_1 - \nu) \frac{\partial I}{\partial \nu} = I_\nu + 2\beta \nu \cos \theta \frac{\partial I}{\partial \nu}.$$

L'énergie qui sort du domaine $d\nu_1$, par réflexion sur le miroir pendant le temps δt , a pour valeur, d'après (21) et l'équation ci-dessus,

$$\delta t I_{\nu_1} d\nu_1 (\cos \theta - \beta) d\Omega = \delta t I_{\nu_1} d\nu \frac{(\cos \theta - \beta)}{1 - 2\beta \cos \theta} d\Omega \\ = \delta t \left(I_\nu + 2\beta \nu \cos \theta \frac{\partial I}{\partial \nu} \right) \frac{\cos \theta - \beta}{1 - 2\beta \cos \theta} d\Omega d\nu.$$

L'énergie réfléchie qui, d'après la valeur choisie pour ν_1 et $d\nu_1$, est comprise dans le domaine de fréquences $d\nu$, sera, d'après (22), égale à l'expression précédente multipliée par $(1 - 2\beta \cos \theta)$, c'est-à-dire à

$$\delta t d\nu \left(I_\nu + 2\beta \nu \cos \theta \frac{\partial I}{\partial \nu} \right) (\cos \theta - \beta) d\Omega.$$

En intégrant comme tout à l'heure entre $\theta = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{2}$, on obtient comme expression de l'énergie qui a

pénétré dans le domaine $d\nu$ pendant le temps δt

$$(25) \quad \delta t \, d\nu \left[\pi I_\nu (1 - 2\beta) + \frac{4}{3} \pi \beta \nu \frac{\partial I}{\partial \nu} \right].$$

La différence des expressions (25) et (24)

$$\frac{4}{3} \pi \beta \nu \frac{\partial I_\nu}{\partial \nu} d\nu \delta t$$

représente l'accroissement total de l'énergie comprise entre les fréquences ν et $\nu + d\nu$ à l'intérieur de l'enceinte.

Cette énergie avait primitivement pour valeur $\tau u_\nu d\nu$, τ étant le volume de l'enceinte. Pendant le temps δt , u_ν augmente de δu_ν et τ de $\delta \tau = \nu \delta t$.

On peut donc écrire, en remarquant que $I_\nu = \frac{c}{4\pi} u_\nu$ et que $\delta t = \frac{\delta \tau}{\beta c}$,

$$\frac{1}{3} \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \delta \tau = u_\nu \delta \tau + \tau \delta u_\nu$$

ou

$$\left(\frac{1}{3} \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - u_\nu \right) \frac{\delta \tau}{\tau} = \delta u_\nu.$$

Cette équation est valable quelle que soit la distribution initiale de l'énergie entre les fréquences.

Si le rayonnement est primitivement noir, on a, d'après (17),

$$\frac{\delta \tau}{\tau} = -3 \frac{dT}{T},$$

et l'équation devient

$$-\delta u_\nu = \left(\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - 3u_\nu \right) \frac{\delta T}{T}.$$

D'après le lemme fondamental on peut remplacer $\frac{\delta u_\nu}{\delta T}$ par la dérivée partielle $\frac{\partial u_\nu}{\partial T}$ de la fonction de Kirchhoff, et l'on obtient finalement

$$-T \frac{\partial u_\nu}{\partial T} = \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - 3u_\nu.$$

L'intégrale générale de cette équation est

$$u_\nu = \nu^3 \varphi \left(\frac{\nu^3}{T^3} \right).$$

La loi de Wien peut donc s'exprimer par les trois relations équivalentes

$$(25) \quad \begin{cases} u_\nu = \nu^3 F \left(\frac{T}{\nu} \right), \\ I_\nu = \frac{c\nu^3}{4\pi} F \left(\frac{T}{\nu} \right), \\ I_\lambda = \frac{K}{\lambda^5} F \left(\frac{\lambda T}{c} \right), \end{cases}$$

la fonction F ne dépendant que d'une seule variable indépendante $\frac{T}{\nu}$ ou $\frac{\lambda T}{c}$.

Déplacement du maximum d'énergie. — Si l'on cherche la position du maximum d'énergie dans le spectre, il faut écrire

$$0 = \frac{\partial I_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{\lambda T}{c} F' \left(\frac{\lambda T}{c} \right) - 5 F \left(\frac{\lambda T}{c} \right).$$

Cette équation a pour solution une valeur déterminée du produit λT d'où la loi bien connue

$$\lambda_m T = b = \text{const.}$$

Les expériences de Lummer et Pringsheim ont montré que

$$b = 0,294 \text{ cm} : \text{degré.}$$

Enfin, il est facile de vérifier que la fonction (25) satisfait bien à la loi de Stefan Boltzmann.

6. Température de la radiation. — *Définition thermodynamique.* — La deuxième équation (25) peut s'écrire

$$T = \nu \Phi \left(\frac{I_\nu}{\nu^3} \right).$$

Cette relation définit la température d'une radiation monochromatique dont on connaît l'intensité spécifique.

Pour démontrer que la température T ainsi définie se confond avec la température thermodynamique, cherchons la variation de température que subit un faisceau lumineux monochromatique pendant la détente adiabatique du corps noir.

Nous avons, d'après (18) et (23),

$$\frac{T'}{T} = \frac{\nu' \Phi \left(\frac{I_{\nu'}}{\nu'^3} \right)}{\nu \Phi \left(\frac{I_{\nu}}{\nu^3} \right)} = \frac{\nu'}{\nu} = 1 - 2\beta \cos \theta.$$

L'équation (22) nous donne alors

$$\frac{E'}{E} = \frac{T'}{T},$$

E et E' représentant les énergies des faisceaux avant et après la transformation. On reconnaît dans cette équation une des formes du principe de Carnot, précisément celle qui conduit à la notion de température absolue. La définition qui a été donnée de la température d'un rayonnement monochromatique est donc bien conforme aux principes de la Thermodynamique et tout à fait correcte. On peut calculer le travail maximum qu'on que produirait la transformation d'une radiation donnée, comme on calcule l'énergie disponible d'un système matériel ⁽¹⁾.

(1) La température de la radiation intervient dans les phénomènes de fluorescence, de phosphorescence, les effets photochimiques, etc. Voici, par exemple, un théorème relatif à la fluorescence : la température de la radiation fluorescente est nécessairement inférieure à celle du rayonnement incident. Ce théorème est l'expression rigoureuse de la loi devinée par Stokes. Un grand nombre de propositions analogues ont été établies par Wien (*loc. cit.*), par Planck, etc. En général, ces auteurs raisonnent sur l'entropie du rayonnement. Nous n'emploierons pas ici cette expression, car à tout théorème relatif à l'entropie correspond un théorème analogue relatif à la température.

7. En résumé, les lois générales de la thermodynamique et de l'électromagnétisme ont permis, par une série de déductions à peu près certaines, de réduire le problème du rayonnement noir à la recherche de la fonction F d'une seule variable indépendante.

Parmi les hypothèses mises en œuvre dans les démonstrations, la seule qui peut sembler arbitraire est celle du *miroir parfait*. En effet, si les métaux doivent leur pouvoir réflecteur à des électrons de dimensions et de masse finies, un miroir parfait pour toutes les longueurs d'onde est une impossibilité physique. Déjà, dans tout le spectre visible, le pouvoir réflecteur des métaux est notablement inférieur à l'unité; ils sont parfois transparents dans l'ultraviolet. Cependant, il semble légitime de se servir de l'idée abstraite de miroir parfait, comme on se sert de celle de paroi hémiperméable en dynamique chimique, d'autant plus que l'expérience ne semble pas infirmer les prévisions théoriques.

Il paraît impossible d'aller plus loin et de trouver la forme exacte de la fonction de Wien par de simples considérations thermodynamiques sans faire intervenir d'hypothèses sur la structure de la matière. On sait, en effet, qu'un faisceau lumineux, même monochromatique, est quelque chose d'essentiellement irrégulier. Deux rayons de même fréquence émanés d'une même source, mais ayant une différence de marche supérieure à 10^6 longueurs d'onde environ ⁽¹⁾ ne peuvent plus interférer. De plus, la lumière naturelle ne présente jamais de polarisation appréciable. Un pinceau lumineux monochromatique et, à plus forte raison, un faisceau complexe tel que ceux qui sortent d'un corps noir sont loin d'être constitués par un ensemble

⁽¹⁾ 750 000 d'après Perot et Fabry. (*Ann. Chim. Phys.*, t. XII, 1897, p. 459). — 2 500 000 d'après Lummer et Gehrcke (*Ann. de Phys.*, t. X, 1903, p. 457).

de trains d'ondes réguliers, mais consistent bien plutôt en une série de pulsations de forme extrêmement variable ⁽¹⁾. Ils racontent, en somme, l'histoire des centres qui les ont émis, et participent du désordre moléculaire. De même qu'il a fallu introduire en Physique la notion de probabilité et créer la théorie cinétique de la matière pour découvrir des lois naturelles que la Thermodynamique laissait cachées, de même la théorie cinétique et statistique du rayonnement semble seule pouvoir donner la solution du problème posé par Kirchhoff. Malheureusement, de graves difficultés se sont présentées qui ne sont pas encore entièrement résolues.

Mais, avant d'exposer les résultats acquis, il est nécessaire de rappeler quelques théorèmes essentiels de la mécanique statistique.

Ces théorèmes sont dus aux fondateurs de la théorie cinétique des gaz, Boltzmann, Maxwell, Gibbs ⁽²⁾. C'est à M. Langevin que je dois d'en avoir compris la portée. Dans les paragraphes qui suivent, je me suis souvent inspiré de son cours au Collège de France de l'année 1907-1908.

CHAPITRE II.

QUELQUES THÉORÈMES FONDAMENTAUX DE LA MÉCANIQUE STATISTIQUE.

1. Degrés de liberté. Extension en phases. — Considérons un système matériel possédant n degrés de liberté,

⁽¹⁾ Cf. GOUY, *Journ. de Phys.*, 2^e série, t. V, 1886, p. 354; *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 241 et 560. Voir également les travaux de SCHUSTER, *Theoretical Optics*, et surtout MAX PLANCK, *Ann. d. Phys.*, t. VII, 1902, p. 392.

⁽²⁾ BOLTZMANN, *Leçons sur la théorie des gaz*, Traduction française, t. II, Chap. III, p. 60. — W. GIBBS, *Elementary principles in Statistical Mechanics*.

c'est-à-dire dont l'état à un instant donné est entièrement déterminé par la valeur des n paramètres $q_1, q_2, \dots, q_n$ (coordonnées cartésiennes, angles, etc.) et des n vitesses correspondantes, $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n = \frac{dq_1}{dt}, \frac{dq_2}{dt}, \dots, \frac{dq_n}{dt}$.

L'énergie potentielle du système W_q ne dépendra que des paramètres q ; l'énergie cinétique $W_{\dot{q}}$ sera une fonction quadratique et homogène des vitesses $\dot{q}$ dont les coefficients peuvent être fonction des q . Si le système subit des actions extérieures, leur travail pendant une déformation infiniment petite a pour valeur

$$d\mathcal{C} = F_1 dq_1 + F_2 dq_2 + \dots + F_n dq_n;$$

$F_1, F_2, \dots, F_n$ sont les forces généralisées.

Au lieu des vitesses $\dot{q}_i$, introduisons avec Hamilton les moments p_i définis par les relations linéaires

$$p_i = \frac{\partial W_{\dot{q}}}{\partial \dot{q}_i},$$

l'énergie cinétique devient une fonction homogène et du second degré des moments W_p et les équations générales du mouvement du système s'écrivent ⁽¹⁾

$$(26) \quad \begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial W}{\partial p_i} = \frac{\partial W_p}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial W}{\partial q_i} + F_i, \end{cases}$$

où $W = W_p + W_q$ représente l'énergie totale du système.

Les intégrales de ces $2n$ équations du premier ordre dépendent de $2n$ constantes arbitraires, les valeurs initiales $Q_1, Q_2, \dots, Q_n, P_1, \dots, P_n$ des coordonnées et des moments.

On peut représenter l'état d'un système à n degrés de liberté par un point dans l'espace à $2n$ dimensions,

(1) Cf. APPELL, *Mécanique rationnelle*, t. II, p. 397.

chaque dimension correspondant à un paramètre ou à un moment. Lorsque le système évolue, le point représentatif décrit une trajectoire dont les équations (26) déterminent la forme. Lorsqu'on change les conditions initiales d'une manière continue, la trajectoire varie également d'une manière continue. On a ainsi une famille de courbes à $2n$ paramètres, analogue aux filets liquides en hydrodynamique.

Un système de valeurs $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$, c'est-à-dire une configuration donnée du système, est ce que Gibbs appelle une *phase*. Une portion de l'espace à $2n$ dimensions $\int dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$ s'appelle *extension en phase*.

En mécanique rationnelle, on étudie le mouvement d'un système dont les conditions initiales sont données.

En mécanique statistique, les lois du mouvement des systèmes considérés, c'est-à-dire les équations (26) sont encore supposées parfaitement connues, mais les *conditions initiales sont indéterminées*. Dans un gaz par exemple, les forces extérieures (pesanteur, etc.), les actions moléculaires, la masse des molécules, et l'énergie interne sont données. Mais on ne sait rien ni sur la position ni sur la vitesse des diverses molécules à un instant donné.

Les problèmes se présentent alors sous une forme nouvelle. Pour savoir comment évoluera un système dont on ignore les conditions initiales, on étudiera le mouvement d'un très grand nombre M de systèmes identiques, distribués en phase d'une façon quelconque. En général, on prendra M assez grand pour que la distribution en phase puisse être regardée comme continue; le nombre des systèmes compris à l'intérieur de l'élément d'extension en phase $d\sigma = dq \dots dp_n$ sera alors

$$f(q_1 q_2 \dots q_n p_1 \dots p_n) dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n,$$

f est la *densité en phase*.

On cherchera comment varie au cours du temps la densité en phase aux différents points de l'espace à $2n$ dimensions, on verra quelles sont les répartitions en phases stationnaires qui correspondent à un équilibre statistique; enfin, parmi celles-ci, quelles sont les plus probables. Ce sont ces dernières qu'on trouvera le plus souvent dans la nature, et qui correspondront à l'équilibre thermodynamique.

Lorsqu'on veut appliquer les théorèmes de la mécanique statistique à des systèmes physiques concrets, en particulier à des systèmes constitués par des molécules, on peut se servir de deux méthodes différentes :

1° On peut, avec Boltzmann, considérer *chaque molécule comme un système*. Un corps matériel, un gaz par exemple, contenant au total M molécules identiques, forme alors l'ensemble des M systèmes qu'on étudie. Lorsque M est très grand, les différences de probabilités sont si considérables que la plus grande probabilité équivaut à une certitude.

2° Ou bien, on peut, avec Gibbs, isoler un morceau quelconque du monde extérieur et le considérer comme un système. On imagine ensuite un ensemble constitué par M systèmes identiques au premier, soumis aux mêmes lois, mais dont les conditions initiales ne sont pas les mêmes. Dans ce cas, lorsque les systèmes étudiés sont très complexes et possèdent un grand nombre de *paramètres équivalents* ⁽¹⁾ (coordonnées des molécules de même espèce), ils ne s'écartent que très peu d'un type [moyen; les grandeurs mesurables sont données par la moyenne des valeurs relatives à un système, et la probabilité équivaut encore à une certitude.

(1) Cf. GIBBS, *Statistical Mechanics*, Chap. IV. Gibbs distingue les phases spécifiques et les phases génériques. Une phase générique comprend toutes les phases spécifiques obtenues en permutant deux paramètres équivalents.

2. Théorème de Liouville. — Un théorème essentiel domine toute la mécanique statistique et permet de *définir la probabilité* d'une répartition donnée des systèmes : c'est un théorème dû à Liouville, et que Gibbs appelle le principe de la *conservation de l'extension en phase* ⁽¹⁾.

Considérons les $f d\sigma$ systèmes qui se trouvent à un instant donné à l'intérieur de l'élément d'extension en phase $d\sigma$, et suivons-les dans leur évolution. L'élément $d\sigma$ se déplacera et se déformera dans l'espace en $2n$ dimensions, mais *il gardera un volume constant*, et la densité en phase f ne variera pas, à condition que les forces extérieures soient fonctions seulement des coordonnées et du temps et non des moments ⁽²⁾.

Donc, « lorsque les phases limitant une certaine extension en phase varient au cours du temps, d'après les lois de la dynamique d'un système soumis à des forces fonction seulement des coordonnées et du temps, la valeur de l'extension en phase qu'elles limitent est constante ⁽²⁾ ».

L'ensemble des phases se meut dans l'espace à $2n$ dimensions comme un fluide incompressible ⁽³⁾.

Ce théorème établit un point essentiel : lorsqu'on veut calculer la probabilité d'une configuration donnée d'un système, il faut considérer comme équivalents deux éléments quelconques d'extension en phase, à condition qu'ils aient même grandeur. On peut faire passer dans l'un d'eux les systèmes contenus dans l'autre en agissant sur

(1) Cf. BOLTZMANN, *Théorie cinétique*, t. II, p. 64 et 74. — W. GIBBS, *Statistical Mechanics*, Chap. I.

(2) GIBBS, *loc. cit.*, p. 10. Les forces peuvent également être fonctions des vitesses, mais à condition que $\frac{\partial F_1}{\partial p_1} + \frac{\partial F_2}{\partial p_2} + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial p_n} = 0$. Les forces électromagnétiques satisfont à cette relation.

(3) La démonstration du théorème de Liouville est tout à fait analogue à celle de l'équation de continuité en hydrodynamique.

tous de la même façon. Rien ne différencie donc les divers éléments $d\sigma$ les uns des autres : le point représentatif d'un système pris au hasard pourra se trouver avec des chances égales dans n'importe lequel d'entre eux, et la probabilité pour qu'il soit situé à l'intérieur d'une extension en phase finie est mesurée par la grandeur de cette extension en phase ⁽¹⁾.

3. Répartition la plus probable. Température. — Considérons un ensemble de M systèmes identiques. Si nous n'attachons aucune importance à leur individualité propre et regardons comme équivalentes deux répartitions en phase où les mêmes régions de l'espace à $2n$ dimensions sont occupées par le même nombre de systèmes la probabilité d'une distribution en phase donnée sera mesurée par le nombre des combinaisons possibles qui permettront de la réaliser. Divisons l'espace en r éléments d'extension en phase $d\sigma_1, d\sigma_2, \dots, d\sigma_r$ et considérons une configuration telle qu'ils contiennent chacun

$$f_1 d\sigma_1, f_2 d\sigma_2, \dots, f_r d\sigma_r$$

systèmes, sans préciser quels sont les systèmes contenus dans chaque élément $d\sigma$. La probabilité correspondante sera ⁽²⁾

$$(a) \quad P = \text{const.} \frac{M!}{(f_1 d\sigma_1)! (f_2 d\sigma_2)! \dots (f_r d\sigma_r)!}.$$

Pour connaître la répartition la plus probable, il faut s'imposer des liaisons :

1° Dans tous les cas, le nombre des systèmes est fixé.

(1) *LANGEVIN, Cours au Collège de France, 1907.*

(2) *Cf. BOLTZMANN, loc. cit., t. I, p. 37 et 199.*

D'où la première équation de liaison

$$(b) \quad M = \int f d\sigma.$$

Si l'on ne s'impose aucune autre condition, il est évident, sans calcul, que la répartition la plus probable est une distribution uniforme des systèmes dans l'espace à $2n$ dimensions.

2° Il peut arriver que les points représentatifs des systèmes ne puissent pas pénétrer dans certaines régions de l'espace à $2n$ dimensions, soit qu'on s'impose certaines liaisons rigides, soit que certaines lois physiques s'y opposent. Dans ce cas, la répartition la plus probable est encore une distribution uniforme dans tout l'espace situé en dehors des régions interdites. C'est ainsi, par exemple, que les molécules d'un gaz renfermé dans un volume donné et soustrait à toute action extérieure se répartissent uniformément dans ce volume.

Comme on le verra, la théorie de Planck introduit des liaisons de ce genre : les systèmes rayonnants ne peuvent se trouver que sur certaines surfaces d'énergie constante.

3° Si l'on suppose en outre que tous les systèmes ont la même énergie, c'est-à-dire que les phases correspondantes sont toutes situées sur la surface à $(2n - 1)$ dimensions $W = \text{const.}$, la répartition la plus probable sera encore une distribution uniforme sur la surface considérée. Une telle répartition a été appelée *ergodique* par Boltzmann ⁽¹⁾ et *microcanonique* par W. Gibbs ⁽²⁾. Comme exemple d'ensemble microcanonique, on peut donner les différentes phases par lesquelles un système isolé passe au cours du temps (*time-ensemble* de Gibbs).

4° On peut supposer enfin que l'énergie totale des M

(1) BOLTZMANN, *loc. cit.*, t. II, p. 88.

(2) GIBBS, *loc. cit.*, Chap. X.

systèmes est fixée et que cette énergie est, à des infiniment petits près, la somme des énergies partielles de chaque système ⁽¹⁾

$$(c) \quad U = \Sigma W = \int W f d\sigma.$$

W ne dépend, comme f , que des $q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$.

Un calcul classique ⁽²⁾ montre alors que le logarithme de la probabilité est donné par l'équation

$$\log P = \text{const.} - \int f \log f d\sigma.$$

La répartition la plus probable s'obtient en annulant la variation de $\log P$ pour toute variation de f compatible avec les liaisons

$$\delta \log P = \int (\log f + 1) \delta f d\sigma = 0.$$

Les conditions de liaison (b) et (c) donnent

$$\delta N = \int \delta f d\sigma = 0,$$

$$\delta U = \int W \delta f d\sigma = 0.$$

Multiplions ces deux équations par les coefficients indé-

⁽¹⁾ On a toujours le droit de faire cette dernière hypothèse. En effet, lorsque les actions mutuelles entre deux systèmes ne sont pas négligeables, il suffit de prendre pour nouveau système l'ensemble des deux systèmes primitifs. C'est ainsi qu'on peut appliquer la méthode de Boltzmann et Gibbs, soit aux molécules gazeuses, lorsqu'on néglige l'énergie mutuelle des molécules (gaz très dilué), soit au gaz total considéré comme système unique. Dans ce dernier cas, les M systèmes étudiés sont M gaz identiques dont on cherche les propriétés moyennes.

⁽²⁾ BOLTZMANN, *loc. cit.*, p. 39. On prend le logarithme de P, donné par l'équation (a) (p. 37), et l'on applique la formule de Stirling à la relation ainsi obtenue. On substitue finalement des intégrations aux sommations discontinues.

terminés α et β , et introduisons-les dans la première

$$\int (\log f + 1 + \alpha + \beta W) \delta f d\sigma = 0.$$

Comme δf est absolument arbitraire maintenant, l'expression entre parenthèses est constamment nulle et l'on a

$$\log f = -1 - \alpha - \beta W.$$

D'où

$$(27) \quad f = C e^{-\beta W},$$

en posant

$$C = e^{-1-\alpha}.$$

β dépend des conditions de liaison.

Les ensembles dont la répartition est donnée par la relation (27) ont été appelés par Gibbs ensembles *canoniques*. Leur importance est très grande en thermodynamique, car ils représentent un groupe de corps identiques en équilibre de température. On peut considérer par exemple l'ensemble canonique formé par les N molécules d'une *molécule-gramme* d'un gaz parfait à la température absolue T ⁽¹⁾. Dans ce cas, l'équation (27) représente la loi de répartition des vitesses de Maxwell.

On a

$$f = C e^{-\beta \left(\frac{m v^2}{2} + U \right)},$$

U étant l'énergie potentielle et v la vitesse d'une molécule de masse m . La force vive moyenne d'une molécule est

$$\frac{m \bar{v}^2}{2} = \frac{\int_0^\infty \frac{m v^2}{2} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} dv}{\int_0^\infty e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} dv} = \frac{3}{2\beta}.$$

⁽¹⁾ Nous appellerons N la constante d'Avogadro, $N = 68.10^{22}$ d'après M. Perrin.

On sait que

$$p\nu = RT = \frac{1}{3} N m \overline{v^2} = \frac{N}{\beta},$$

R est la constante des gaz parfaits $831.10^5 \frac{\text{erg}}{\text{degré}}$. On a donc

$$\beta = \frac{N}{RT}$$

et

$$(28) \quad \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}.$$

5° Au lieu d'un seul ensemble de systèmes tous identiques, on peut considérer un ensemble complexe formé par M_1 systèmes d'un premier type, M_2 d'un second, etc., et dont l'énergie totale est donnée. Ce cas se présente dans l'étude des mélanges gazeux, des équilibres entre gaz et liquide ou gaz et solide, dans la théorie électronique des métaux; on en trouvera des exemples dans la théorie du rayonnement. Les calculs sont tout à fait analogues à ceux qui viennent d'être faits ⁽¹⁾ et aboutissent aux résultats suivants :

Lorsque l'état le plus probable est réalisé, chaque ensemble partiel de systèmes identiques constitue un ensemble canonique.

Le coefficient β a la même valeur pour tous ces ensembles. Si l'un d'entre eux est formé par un gaz à la température T, on aura partout

$$(29) \quad \beta = \frac{N}{RT}.$$

Les systèmes de l'un des ensembles partiels peuvent être constitués par une seule molécule, ceux des autres par des corps dont la complexité et les dimensions sont aussi grandes qu'on veut. Ainsi se rejoignent les deux

(1) Un exemple de ces calculs se trouve au chapitre V.

méthodes de Boltzmann et de Gibbs, qui sont équivalentes. On choisira celle qui convient le mieux à chaque cas particulier. Le coefficient β est toujours relié à la température par l'équation (29).

Les ensembles canoniques représentent donc des systèmes en équilibre thermique, le coefficient β étant caractéristique de la température.

Un théorème important, qu'on peut considérer comme un cas particulier du précédent, a été démontré par Gibbs : « Lorsqu'un système possédant un grand nombre de degrés de liberté est distribué microcanoniquement en phase, une portion très petite de ce système est distribuée canoniquement ⁽¹⁾. » En d'autres termes, une petite région (thermomètre) d'un système *isolé* de très grandes dimensions passe par une série d'états formant un ensemble canonique.

Comme on le voit, la mécanique statistique permet de constituer un système complet d'analogies thermodynamiques, où se retrouvent en particulier toutes les lois de la thermométrie. Gibbs est même allé plus loin : par la considération des *grands ensembles* de systèmes, différant, non seulement par leur phase, mais encore par le nombre de particules de diverses sortes qu'ils contiennent, il a retrouvé l'analogie du potentiel chimique et des lois de la mécanique chimique ⁽²⁾.

4. Équipartition de l'énergie. — L'équation (28) montre que l'énergie cinétique moyenne de toutes les molécules d'un gaz en équilibre thermique est égale à $\frac{3}{2} \frac{RT}{N}$.

Ce théorème peut se généraliser (Boltzmann; Maxwell). L'énergie cinétique d'un système quelconque est une

⁽¹⁾ GIBBS, *loc. cit.*, p. 180 et suiv.

⁽²⁾ GIBBS, *Loc. cit.* p. 189.

le même théorème s'applique, et l'on a

$$\beta_1 \overline{q_1^2} = \dots = \beta_n \overline{q_n^2} = \frac{1}{2\beta} = \frac{RT}{2N} = \frac{kT}{2}.$$

§. Entropie et probabilité. — On a vu plus haut que l'équilibre thermodynamique est atteint, c'est-à-dire que l'entropie est aussi grande que possible, lorsque la probabilité est maximum. Il y a donc corrélation entre la probabilité et l'entropie. Boltzmann ⁽¹⁾ a montré que pour tout ensemble canonique dont la température est $T = \frac{N}{\beta R}$, l'entropie est donnée par la relation

$$(31) \quad S = \frac{R}{N} \log P + \text{const.} = k \log P + \text{const.},$$

qui est équivalente à l'équation (29) définissant la température.

Mais l'équation (31) peut se démontrer directement à l'aide de la simple hypothèse que :

L'entropie est une fonction universelle de la probabilité seule ⁽²⁾

$$S = f(P).$$

En effet, si l'on considère deux systèmes *indépendants* qu'on réunit en un seul, l'entropie est la somme des entropies partielles et la probabilité le produit des probabilités individuelles.

On a donc

$$f(P_1, P_2) = f(P_1) + f(P_2).$$

En dérivant cette relation par rapport à P_1 , puis à P_2 , on obtient l'équation différentielle

$$f'(P_1, P_2) + P_1 P_2 f''(P_1, P_2) = 0$$

ou

$$f'(P) + P f''(P) = 0,$$

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, t. I, p. 51 et suiv.

⁽²⁾ PLANCK, *loc. cit.*, p. 136.

dont l'intégrale est

$$f(P) = S = k \log P + \text{const.}$$

Lorsqu'on connaît l'entropie et l'énergie, la température est définie par la relation générale ⁽¹⁾

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial W}.$$

Planck a établi toute sa théorie du rayonnement à l'aide de ces équations. Nous nous servirons plutôt de la méthode directe de Boltzmann qui est équivalente et qui met mieux en relief les hypothèses physiques.

CHAPITRE III.

LES DIFFICULTÉS DE LA THÉORIE CLASSIQUE.

LA THÉORIE DE LORD RAYLEIGH-JEANS.

1. La difficulté essentielle à laquelle se heurte la théorie du rayonnement peut se faire comprendre en peu de mots.

L'éther de Fresnel et de Maxwell se comporte comme un *fluide continu indéfiniment divisible*. Il en résulte qu'un corps noir, une enceinte quelconque contenant de l'éther et de la matière réagissant l'un sur l'autre, constituent un système possédant un *nombre infini* de degrés de liberté.

Plus précisément, les lois de l'électromagnétisme, qui sont tout ce que nous connaissons de l'éther, sont exprimées par des équations aux dérivées partielles, dont l'intégrale dépend d'un certain nombre de fonctions arbitraires; celles-ci définissent par exemple la distribution des champs électrique et magnétique dans l'espace à l'instant initial, et *leur forme est modifiable à l'infini*, à la condition de satisfaire aux équations de Poisson (champ électrique) et de Laplace (champ magnétique).

Du point de vue de la théorie du rayonnement, il est

(1) Cette équation n'a de sens que pour un système en équilibre.

commode de développer ces fonctions arbitraires en séries de Fourier. Les phases des arguments et les coefficients de ces séries sont en nombre infini et peuvent prendre des valeurs quelconques.

Les degrés de liberté correspondent aux fréquences des divers trains d'ondes que l'éther peut transmettre. Si les équations de Maxwell-Lorentz sont valables, les fréquences peuvent prendre toute valeur comprise entre zéro et $+\infty$, et forment un ensemble infini comparable à l'ensemble des nombres. Lorsqu'il existe, en outre, de la matière ou des charges électriques à l'intérieur de l'espace considéré, les degrés de liberté qui définissent la position des atomes et des électrons, et qui sont en nombre fini, viennent simplement s'ajouter à ceux dont dépend l'état de l'éther.

Considérons donc un système possédant un nombre infini de degrés de liberté, et appliquons-lui brutalement le théorème de l'équipartition de l'énergie. Comme l'énergie totale du système est limitée, on voit immédiatement qu'on ne peut attribuer à chaque degré de liberté qu'une énergie infiniment petite. La force vive des molécules matérielles et des électrons se communiquera en entier à l'éther, et chaque intervalle déterminé de fréquences étant infiniment petit par rapport à l'intervalle $(0, +\infty)$, possédera une énergie nulle.

D'une façon plus rigoureuse, à mesure que le nombre de degrés de liberté augmente, l'équilibre se déplace; à la limite, lorsque ce nombre tend vers l'infini, on ne peut plus atteindre d'état stationnaire. Il y a donc dans un corps noir dissémination d'énergie vers des longueurs d'onde de plus en plus courtes ⁽¹⁾.

(1) Dans un liquide *continu*, il y a également tendance vers une décoordination indéfinie du mouvement, qui se désagrège en mouvements locaux intéressant des régions de plus en plus petites (GIBBS, *loc. cit.*, p. 146).

Mais ceci est contraire à l'expérience; il existe dans le spectre du corps noir à une température donnée, une distribution parfaitement déterminée de l'énergie. La courbe de répartition possède un maximum dont la position est réglée par la loi de Wien.

La conclusion suivante semble donc s'imposer :

Les deux théories les plus fécondes de la Physique moderne, l'électromagnétisme de Maxwell et la théorie statistique de la chaleur, aboutissent, au moment où elles se rencontrent, à des résultats contraires à l'expérience et presque absurdes.

La cause en est-elle le peu de rigueur des raisonnements? ou bien faut-il décidément abandonner l'un ou l'autre des principes d'où l'on est parti, et introduire de nouvelles conceptions en Physique? Il semble qu'on peut raisonner de la manière suivante :

Dans un liquide réel, la décooordination du mouvement ne continue pas indéfiniment, mais s'arrête au stade correspondant au mouvement brownien. Ce fait d'*expérience* ne peut s'expliquer que par la *structure discontinue* de la matière (J. Perrin). De même, si l'énergie des molécules ne tend pas à se communiquer tout entière à l'éther et à se perdre en des régions de plus en plus lointaines du spectre ultraviolet, c'est qu'il existe quelque part une discontinuité qui arrête la dissémination de l'énergie. Faut-il donc tenter une théorie moléculaire de l'éther? ou bien admettre que l'énergie rayonnante elle-même possède une structure atomique, ou encore que les échanges d'énergie entre l'éther et la matière ne peuvent se faire que par bonds, par quantités finies? Ce sont ces deux dernières solutions qui, jusqu'à présent, et depuis les recherches hardies de Planck (1900), ont donné les meilleurs résultats.

Mais avant de discuter ces idées, nous allons examiner de plus près le paradoxe qui vient d'être signalé. Nous

suivrons la voie indiquée par H. A. Lorentz ⁽¹⁾ pour exposer une théorie esquissée par Lord Rayleigh ⁽²⁾ et développée surtout par Jeans ⁽³⁾.

2. Théorie de Jeans. — *Principes généraux.* — Considérons une enceinte parallélépipède rectangle à l'intérieur de laquelle se trouvent de l'éther et de la matière représentée par un certain nombre de molécules et d'électrons libres ou liés.

Les parois sont supposées parfaitement réfléchissantes, rigides et imperméables à la chaleur. Le système ainsi formé est isolé; s'il part d'un état arbitraire, il tendra vers un régime stationnaire d'entropie maximum. Afin de définir correctement la probabilité, cherchons de quels paramètres dépend son état, et comment s'écrivent les lois qui règlent leur changement dans le temps. On verra que ces lois peuvent se mettre sous la forme des équations de Hamilton, les énergies s'exprimant en sommes de carrés. Lorsque notre système aura atteint un régime stationnaire, les divers états par lesquels il passera formeront un ensemble microcanonique auquel on pourra appliquer le théorème de l'équipartition de l'énergie.

Les équations qui déterminent l'état de notre système sont les équations de l'électromagnétisme :

$$(32) \quad \text{rot } \vec{h} = - \frac{\partial}{\partial t} \mu_0 \vec{H},$$

$$(33) \quad \text{rot } \vec{H} = \frac{\partial}{\partial t} k_0 \vec{h} + 4\pi\rho \vec{v},$$

⁽¹⁾ H. A. LORENTZ, *Rapports au Congrès des Mathématiciens*, Rome 1908 (*Revue générale des Sciences*, t. XX, 14 janvier 1909, p. 14).

⁽²⁾ LORD RAYLEIGH, *Upon the law of complete radiation* (*Phil. Mag.* t. II, 1900, p. 359).

⁽³⁾ JEANS, *Phil. Mag.*, t. X, 1905, p. 91.

et

$$(34) \quad \operatorname{div} K_0 \vec{h} = 4\pi\rho,$$

$$(35) \quad \operatorname{div} \mu_0 \vec{H} = 0.$$

$\vec{h}$ étant le champ électrique, K_0 le pouvoir inducteur spécifique du vide, $\vec{H}$ le champ magnétique, μ_0 la perméabilité du vide, ρ la densité électrique, $\vec{v}$ la vitesse de translation des charges électriques.

L'énergie électrique s'écrit

$$(36) \quad W_e = \int \frac{K_0}{8\pi} h^2 d\tau$$

et l'énergie magnétique

$$(37) \quad W_m = \int \frac{\mu_0}{8\pi} H^2 d\tau.$$

Conditions aux limites : $\vec{h}$ est perpendiculaire et $\vec{H}$ tangent aux parois (miroirs parfaits absolument conducteurs de l'électricité).

Il existera de plus une énergie potentielle U et une énergie cinétique T d'origine non électrique.

Maxwell a montré le premier que les équations de l'induction dans les conducteurs peuvent se mettre sous la forme des équations de Lagrange, à condition de considérer l'énergie magnétique comme cinétique et l'énergie électrique comme potentielle ⁽¹⁾.

Plus tard, Larmor ⁽²⁾ a trouvé un principe général qui régit les phénomènes électromagnétiques et qui est analogue au principe de Hamilton.

⁽¹⁾ MAXWELL, *Electricité et Magnétisme*, t. II, p. 282.

⁽²⁾ J. LARMOR, *Aether and Matter*, Chap. VI. *Ions, électrons et corpuscules*, p. 336.

On sait que le mouvement d'un système mécanique entre deux configurations *données* aux instants t_1 et t_2 est déterminé par la condition

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} (T - U) dt = 0,$$

pour toute variation virtuelle compatible avec ces liaisons.

Le principe découvert par Larmor s'énonce de même :

L'évolution d'un système électromagnétique entre deux configurations données aux instants t_1 et t_2 est déterminée par la condition

$$(38) \quad \delta \int_{t_1}^{t_2} (W_m - W_e) dt = 0.$$

La relation (38) peut se déduire des équations de Maxwell. Réciproquement, si on l'admet *a priori* ainsi que l'équation (33), on retrouve la loi de l'induction (32).

Elle comprend comme cas particulier le principe de Hamilton, si l'on admet la théorie électromagnétique de la Mécanique. Sinon, pour un système mécanique, soumis à des actions électromagnétiques, il suffit d'écrire

$$(38 \text{ bis}) \quad \delta \int_{t_1}^{t_2} (T + W_m - U - W_e) dt = 0.$$

On sait que les équations de Lagrange et celles de Hamilton sont une conséquence nécessaire du principe de Hamilton et de la forme quadratique de l'énergie cinétique en fonction des moments.

De même, quoique les lois de l'électromagnétisme se présentent sous une forme inusitée, il semble dès l'abord possible de les exprimer, grâce au principe de Larmor, sous la forme d'une infinité d'équations de Hamilton ⁽¹⁾, car

(1) On sait que les équations de l'hydrodynamique peuvent se mettre sous la forme d'une infinité d'équations de Lagrange (voir P. APPELL, *Mécanique rationnelle*, t. III, p. 340).

les énergies sont des fonctions quadratiques des champs. Pour démontrer ceci d'une façon rigoureuse, il va falloir définir les paramètres indépendants dont la valeur détermine l'état de notre enceinte parallélépipédique.

Ceux-ci sont de trois sortes :

1° Les premiers q_1 définiront la position et l'orientation des atomes non chargés d'électricité;

2° Les seconds q_2 donneront la position des électrons négatifs et des ions positifs. C'est par l'intermédiaire de ces derniers que se feront les échanges d'énergie entre l'éther et la matière;

3° En ce qui concerne l'éther, le champ électrique peut être décomposé en deux parties : la première comprend le champ statique $\vec{h}_2$ qui existerait si les électrons se trouvaient au repos dans les positions indiquées par les q_2 , et qui est parfaitement déterminé par ces paramètres.

On a, en effet,

$$\text{div. } \vec{h}_1 = \frac{4\pi\rho}{K_0},$$

ρ étant la densité électrique, qui ne dépend que des q_2 .

La seconde partie comprend le champ de *rayonnement* $\vec{h}_2$, dont la divergence est toujours nulle. Ce champ est lié aux accélérations qu'ont subies les électrons depuis l'instant initial, et au rayonnement qu'on a laissé pénétrer dans l'enceinte. C'est pour l'exprimer qu'il faut introduire la troisième espèce de paramètres q_3 .

Quant au champ magnétique, il n'y a pas lieu de lui attribuer de variables indépendantes, car il est entièrement déterminé par les relations (33) et (35) et les conditions aux limites, lorsqu'on connaît le mouvement des électrons, la distribution du champ électrique dans l'espace, et sa variation en chaque point en fonction du temps. Les paramètres dont dépend le champ magnétique de rayon-

nement sont, comme on le verra, les vitesses $\dot{q}_3$ ou les moments correspondants.

3. Vibrations propres du parallélépipède. — Prenons des axes de coordonnées x, y, z , parallèles aux trois arêtes du parallélépipède dont les longueurs sont l_1, l_2, l_3 .

On peut développer le champ $\vec{h}_2$ à un instant donné en série de Fourier en fonction de x, y, z , et, comme il est constamment normal aux parois, il faut écrire, en désignant ses composantes par h_x, h_y, h_z ,

$$h_x = \sum_{m=0}^{m=\infty} \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{p=0}^{p=\infty} a_1 \cos \frac{m\pi x}{l_1} \sin \frac{n\pi y}{l_2} \sin \frac{p\pi z}{l_3},$$

$$h_y = \sum \sum \sum a_2 \sin \frac{m\pi x}{l_1} \cos \frac{n\pi y}{l_2} \sin \frac{p\pi z}{l_3},$$

$$h_z = \sum \sum \sum a_3 \sin \frac{m\pi x}{l_1} \sin \frac{n\pi y}{l_2} \cos \frac{p\pi z}{l_3},$$

m, n et p sont des nombres entiers positifs quelconques, a_1, a_2, a_3 des fonctions du temps reliées par l'identité de Laplace

$$\begin{aligned} \text{div. } \vec{h}_2 = - \sum \sum \sum & \left(a_1 \frac{m\pi}{l_1} + a_2 \frac{n\pi}{l_2} + a_3 \frac{p\pi}{l_3} \right) \\ & \times \sin \frac{m\pi x}{l_1} \sin \frac{n\pi y}{l_2} \sin \frac{p\pi z}{l_3} = 0, \end{aligned}$$

qui ne peut être vérifiée que si l'on a

$$a_1 \frac{m}{l_1} + a_2 \frac{n}{l_2} + a_3 \frac{p}{l_3} = 0,$$

quels que soient les trois nombres entiers m, n, p .

a_1, a_2, a_3 sont donc les composantes d'un vecteur situé dans un plan P perpendiculaire à l'une des trois direc-

tions dont les cosinus directeurs sont

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} \pm \frac{\frac{m}{l_1}}{\sqrt{\left(\frac{m}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{p}{l_3}\right)^2}}, \\ \pm \frac{\frac{n}{l_2}}{\sqrt{\left(\frac{m}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{p}{l_3}\right)^2}}, \\ \pm \frac{\frac{p}{l_3}}{\sqrt{\left(\frac{m}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{p}{l_3}\right)^2}}. \end{array} \right.$$

Ce vecteur est déterminé par deux paramètres : sa grandeur et sa direction dans le plan P, ou plutôt ses projections q_3 et q'_3 sur deux axes pris dans ce plan et perpendiculaires entre eux. Soient α, β, γ et α', β', γ' les cosinus directeurs de ces deux axes. On a

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} h_x = \sum \sum \sum (\alpha q_3 + \alpha' q'_3) \cos \frac{m\pi x}{l_1} \sin \frac{n\pi y}{l_2} \sin \frac{p\pi z}{l_3}, \\ h_y = \sum \sum \sum (\beta q_3 + \beta' q'_3) \sin \frac{m\pi x}{l_1} \cos \frac{n\pi y}{l_2} \sin \frac{p\pi z}{l_3}, \\ h_z = \sum \sum \sum (\gamma q_3 + \gamma' q'_3) \sin \frac{m\pi x}{l_1} \sin \frac{n\pi y}{l_2} \cos \frac{p\pi z}{l_3}, \end{array} \right.$$

avec les relations

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha\alpha' + \beta\beta' + \gamma\gamma' = 0, \\ \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = \alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2 = 1, \\ \alpha \frac{m}{l_1} + \beta \frac{n}{l_2} + \gamma \frac{p}{l_3} = \alpha' \frac{m}{l_1} + \beta' \frac{n}{l_2} + \gamma' \frac{p}{l_3} = 0. \end{array} \right.$$

Voici le sens physique des équations (40) :

Soit un rayon lumineux AB que nous supposons, pour simplifier, parallèle à l'une des faces du parallélépipède. On voit sur la figure (4) qu'il donne naissance aux rayons

réfléchis BC, puis CD qui est parallèle à AB, mais peut être de sens contraire, et ainsi de suite. Si donc nous considé-

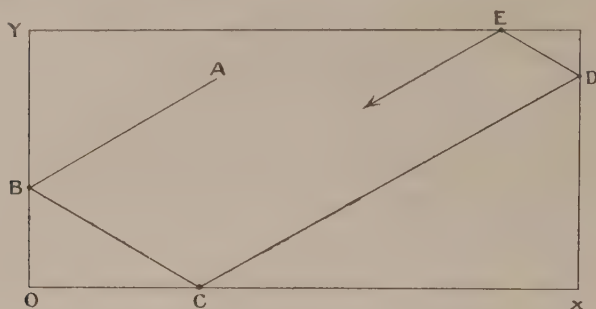


Fig. 4.

rons un train d'ondes planes, régulier et indéfini, perpendiculaire à l'une des faces du parallélépipède, il se propage suivant quatre directions de l'espace. Lorsqu'il est oblique sur les trois faces, il y a six directions de propagation, ou plutôt trois directions parcourues dans les deux sens.

Chaque terme du développement (40) représente la figure d'interférences, le système de plans nodaux correspondant à l'un de ces trains d'onde.

On démontre aisément, surtout dans le problème à deux dimensions ⁽¹⁾, que les cosinus directeurs des six direc-

⁽¹⁾ Il suffit de voir ce qui se produit au voisinage de l'une des faces du parallélépipède. La démonstration est longue, mais facile. Plaçons-nous dans le cas du problème à 2 dimensions (fig. 4). Soient λ la longueur des ondes incidentes et θ l'angle que fait l'un des rayons avec la trace Ox de l'une des faces du parallélépipède. On démontre aisément que le champ $\vec{h}_2$ est nul sur tous les plans parallèles à cette face, situés à une distance $\Delta y = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ les uns des autres. Le champ est nul également sur des plans nodaux parallèles à Oy , dont la distance mutuelle est $\Delta x = \frac{\lambda}{2 \cos \theta}$.

Comme le parallélépipède doit contenir un nombre entier d'inter-

tions de propagation sont précisément données par les relations (39) et que la longueur des ondes considérées est

$$(42) \quad \lambda = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{p}{l_3}\right)^2}}.$$

On peut remarquer que la troisième équation (41) n'exprime pas autre chose que la transversalité des vibrations de l'éther sans faire intervenir d'autre équation que

$$\text{div. } \vec{h}_2 = 0.$$

De même que pour le champ électrique, on peut écrire pour le champ magnétique de rayonnement tangent aux parois

$$(40 \text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{l} H_x = \sum \sum \sum b_1 \sin \frac{m \pi x}{l_1} \cos \frac{n \pi y}{l_2} \cos \frac{p \pi z}{l_3}, \\ \dots\dots\dots \end{array} \right.$$

L'équation de Laplace $\text{div } \vec{H}_2 = 0$ donne, comme pour le champ électrique,

$$b_1 \frac{m}{l_1} + b_2 \frac{n}{l_2} + b_3 \frac{p}{l_3} = 0.$$

De plus, b_1, b_2, b_3 sont reliés aux composantes du

nœuds, on a

$$l_1 = m \Delta x = \frac{m \lambda}{2 \cos \theta}, \quad l_2 = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta}.$$

D'où

$$\lambda = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{n}{l_2}\right)^2}}.$$

Dans le problème général à trois dimensions, on a trois systèmes de plans nodaux, parallèles aux trois faces du parallélépipède. Les formules (39) et (40) s'obtiennent par une généralisation évidente de celles-ci.

champ électrique par l'équation (33) de Maxwell, qui s'écrit

$$\text{rot. } \vec{H}_2 = \frac{\partial}{\partial t} K_0 \vec{h}_2,$$

ou encore en identifiant terme à terme dans les séries de Fourier

$$K_0(\alpha \dot{q}_3 + \alpha' \dot{q}'_3) = \frac{p\pi}{l_3} b_2 - \frac{n\pi}{l_2} b_3,$$

$$K_0(\beta \dot{q}_3 + \beta' \dot{q}'_3) = \frac{m\pi}{l_1} b_3 - \frac{p\pi}{l_3} b_1,$$

$$K_0(\gamma \dot{q}_3 + \gamma' \dot{q}'_3) = \frac{n\pi}{l_2} b_1 - \frac{m\pi}{l_1} b_2.$$

Ces trois équations (dont le déterminant est nul) et l'équation $\text{div. } \vec{H}_2 = 0$ donnent, par simple élimination,

$$(43) \quad b_1 = \frac{1}{\pi \left(\frac{m^2}{l_1^2} + \frac{n^2}{l_2^2} + \frac{p^2}{l_3^2} \right)} \left[\frac{p}{l_3} (\beta \dot{q}_3 + \beta' \dot{q}'_3) - \frac{n}{l_1} (\gamma \dot{q}_3 + \gamma' \dot{q}'_3) \right]$$

et deux expressions analogues pour b_2 et b_3 .

En résumé, l'état du champ de rayonnement à un instant donné est entièrement déterminé si l'on se donne les valeurs des q_3 , $\dot{q}_3$, q'_3 et $\dot{q}'_3$ qui sont relatives à tous les groupes de 3 nombres entiers positifs m , n , p , c'est-à-dire à tous les trains d'ondes réguliers capables de diviser le parallélépipède en un nombre entier d'internœuds.

Calculons maintenant les énergies W_e et W_m .

4. Valeurs de l'énergie. Expressions finales du champ électrique. — I. *Énergie électrique.* — Le champ électrique

$$\vec{h} = \vec{h}_1 + \vec{h}_2$$

est déterminé par

$$W_e = \frac{K_0}{8\pi} \left(\int \vec{h}_1^2 d\tau + \int \vec{h}_2^2 d\tau + 2 \int \vec{h}_1 \cdot \vec{h}_2 d\tau \right).$$

1° Le premier terme n'est fonction que des q_2 ;

2° D'autre part (1)

$$\frac{K_0}{8\pi} \int \vec{h}_2^2 d\tau = \frac{K_0}{8\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} (q_3^2 \alpha^2 + q_3'^2 \alpha'^2 + 2q_3 q_3' \alpha \alpha') \\ \times \int_0^{l_1} \int_0^{l_2} \int_0^{l_3} \cos^2 \frac{m\pi x}{l_1} \sin^2 \frac{n\pi y}{l_2} \sin^2 \frac{p\pi z}{l_3} dx dy dz$$

+ deux termes analogues relatifs aux composantes suivant les axes des y et des z .

L'intégration est immédiate et l'on a

$$(44) \quad \frac{K_0}{8\pi} \int \vec{h}_2^2 d\tau = \frac{K_0}{8\pi} \frac{l_1 l_2 l_3}{8} \Sigma (q_3^2 + q_3'^2).$$

3° Calculons

$$\frac{K_0}{4\pi} \int \vec{h}_1 \cdot \vec{h}_2 d\tau,$$

h_1 dérive d'un potentiel V qui a une valeur V_0 constante aux parois.

On a donc, en appelant h_{2x} , h_{2y} , h_{2z} les trois composantes de $\vec{h}_2$

$$\int \vec{h}_1 \cdot \vec{h}_2 d\tau = - \int \left(h_{2x} \frac{\partial V}{\partial x} + h_{2y} \frac{\partial V}{\partial y} + h_{2z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) d\tau \\ = - V_0 \int_S h_{2x} dy dz + h_{2y} dz dx + h_{2z} dx dy \\ + \int V \operatorname{div} \vec{h}_2 d\tau.$$

L'intégrale de surface et l'intégrale de volume sont nulles toutes deux, car $\operatorname{div} \vec{h}_2 = 0$ dans tout l'espace et

$$\int_S h_{2x} dy dz + h_{2y} dz dx + h_{2z} dx dy = \int \operatorname{div} \vec{h}_2 d\tau = 0.$$

(1) Les termes en $\int_0^{l_1} \cos \frac{m\pi x}{l_1} \cos \frac{n'\pi x}{l_1} dx$ sont nuls d'après des théorèmes classiques.

On peut donc écrire, dans l'expression (38 bis) du principe de Larmor,

$$(45). \quad U + W_e = U_0 + K_0 \frac{l_1 l_2 l_3}{64 \pi} \Sigma (q_3^2 + q_3'^2),$$

U_0 ne dépendant que des q_1 et des q_2 .

II. *Énergie magnétique.* — Le champ magnétique s'écrit

$$\vec{H} = \vec{H}_1 + \vec{H}_2,$$

$\vec{H}_1$ est déterminé par les deux équations

$$\text{div. } \vec{H}_1 = 0, \quad \text{et} \quad \text{rot. } \vec{H}_1 = \frac{\partial}{\partial t} K_0 \vec{h}_1 + 4 \pi \rho \vec{v},$$

qui montrent que $\vec{H}_1$ est fonction linéaire et homogène des $\dot{q}_2$ ⁽¹⁾.

L'énergie magnétique

$$W_m = \frac{\mu_0}{8 \pi} \int (\vec{H}_1^2 + \vec{H}_2^2 + 2 \vec{H}_1 \vec{H}_2) d\tau$$

se compose donc de trois termes, dont le premier est une forme quadratique des $\dot{q}_2$.

Le second terme, par un calcul analogue à celui de l'énergie électrique de rayonnement et en tenant compte de (40 bis) et (43), donne

$$\frac{K_0}{64 \pi} \frac{1}{c^2} l_1 l_2 l_3 \frac{1}{\pi^2 \left(\frac{m^2}{l_1^2} + \frac{n^2}{l_2^2} + \frac{p^2}{l_3^2} \right)} \Sigma (\dot{q}_3^2 + \dot{q}_3'^2).$$

(1) En effet, $\vec{v}$ est une vitesse fonction linéaire des $\dot{q}_2$ et l'on a

$$\frac{\partial h_1}{\partial t} = 2 \frac{\partial h_1}{\partial q_2} \dot{q}_2,$$

$\frac{\partial h_1}{\partial q_2}$ ne dépendant pas des $\dot{q}_2$.

Enfin, le troisième terme s'écrit ⁽¹⁾

$$\Sigma \Sigma L_{ij} \dot{q}_{2i} \dot{q}_{3j},$$

la $\Sigma \Sigma$ étant étendue à toutes les valeurs possibles de i et de j .

L_{ij} ne dépend pas des vitesses $\dot{q}$.

On a donc au total

$$(46) \quad T + W_m = T_0 + \frac{K_0}{64\pi} \frac{1}{c^2} l_1 l_2 l_3 \frac{1}{\pi^2 \left(\frac{m^2}{l_1^2} + \frac{n^2}{l_2^2} + \frac{p^2}{l_3^2} \right)} \\ \times \Sigma (\dot{q}_3^2 + \dot{q}_3'^2) + \Sigma \Sigma L_{ij} \dot{q}_{2i} \dot{q}_{3j},$$

T_0 étant une forme quadratique des $\dot{q}_1$ et $\dot{q}_2$.

$(T + W_m)$ est donc une fonction homogène et du second degré des vitesses $\dot{q}$.

Il résulte de ce théorème qu'en suivant la marche employée en mécanique ordinaire, on peut déduire du principe de minimum (38 bis) les équations de Lagrange, puis celles de Hamilton relatives aux divers paramètres et en particulier aux $\dot{q}_3$. Nous renvoyons à ce sujet au Mémoire de Lorentz.

Sans passer par l'intermédiaire des équations de Lagrange, nous pouvons développer les q_3 et $\dot{q}_3'$, en fonction du temps en intégrales de Fourier

$$q_{3i} = \int_0^\infty e_i \cos(2\pi \nu t + \varphi) d\nu, \quad q'_{3i} = \int_0^\infty e'_i \cos(2\pi \nu t + \varphi') d\nu,$$

d'où

$$h_x = \sum_{m=0}^{m=\infty} \sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{p=0}^{p=\infty} \cos \frac{m\pi x}{l_1} \sin \frac{n\pi y}{l_2} \sin \frac{p\pi z}{l_3} \\ \times \int_0^\infty [x e \cos(2\pi \nu t + \varphi) + x' e' \cos(2\pi \nu t + \varphi')] d\nu,$$

(1) Ce troisième terme n'est plus nul, car le champ magnétique ne dérive pas d'un potentiel uniforme et constant sur la paroi.

$\alpha, \alpha', e, e', \varphi, \varphi'$ sont fonction de ν seulement et non pas de t .

Nous avons ainsi décomposé le rayonnement à l'intérieur de l'enceinte en une infinité d'ondes stationnaires ayant toutes les longueurs d'onde compatibles avec ses dimensions et se propageant avec toutes les vitesses possibles.

Mais nous savons que les perturbations de l'éther se propagent toutes avec la même vitesse c . Comme la longueur d'onde $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ⁽¹⁾ est parfaitement déterminée par les trois nombres m, n, p [équation (42)], tous les éléments des intégrales ci-dessus sont nuls sauf un, et l'on a finalement

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} h_x &= \sum \sum \sum \cos \frac{m\pi x}{l_1} \sin \frac{n\pi y}{l_2} \sin \frac{p\pi z}{l_3} \\ &\quad \times [\alpha e \cos(2\pi\nu t + \varphi) + \alpha' e' \cos(2\pi\nu t + \varphi')], \\ h_y &= \sum \sum \sum \sin \frac{m\pi x}{l_1} \cos \frac{n\pi y}{l_2} \sin \frac{p\pi z}{l_3} \\ &\quad \times [\beta e \cos(2\pi\nu t + \varphi) + \beta' e' \cos(2\pi\nu t + \varphi')], \\ h_z &= \sum \sum \sum \sin \frac{m\pi x}{l_1} \sin \frac{n\pi y}{l_2} \cos \frac{p\pi z}{l_3} \\ &\quad \times [\gamma e \cos(2\pi\nu t + \varphi) + \gamma' e' \cos(2\pi\nu t + \varphi')], \end{aligned} \right.$$

avec

$$(48) \quad \nu = \frac{c}{2} \sqrt{\frac{m^2}{l_1^2} + \frac{n^2}{l_2^2} + \frac{p^2}{l_3^2}}.$$

On voit qu'à tout groupe de trois nombres entiers correspondent une fréquence ν et 2 degrés de liberté : les vecteurs e et e' ⁽²⁾.

⁽¹⁾ M. Lorentz retrouve cette relation par les équations de Lagrange.

⁽²⁾ Les phases φ et φ' ne correspondent pas à des degrés de liberté : e et φ déterminent l'élongation et la vitesse (coordonnée et moment).

5. Application du théorème de l'équipartition de l'énergie. Loi de Lord Rayleigh. — Considérons l'intervalle de fréquences limité par les valeurs ν et $\nu + d\nu$, et cherchons d'après (48) à combien de groupes possibles de trois nombres entiers, m, n, p , correspondent les fréquences comprises dans cet intervalle.

On a

$$\left(\frac{2\nu}{c}\right)^2 < \left(\frac{m}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{p}{l_3}\right)^2 < \left[\frac{2(\nu + d\nu)}{c}\right]^2.$$

Si l'on mène trois axes de coordonnées rectangulaires et si l'on pose

$$x = \frac{m}{l_1}, \quad y = \frac{n}{l_2}, \quad z = \frac{p}{l_3}.$$

Les points x, y, z seront situés aux sommets d'un réseau parallélépipède rectangle dont les trois paramètres sont $\frac{1}{l_1}, \frac{1}{l_2}$ et $\frac{1}{l_3}$.

La condition ci-dessus signifie qu'à tous les sommets contenus entre les deux sphères de rayons $\frac{2\nu}{c}$ et $\frac{2(\nu + d\nu)}{c}$ correspond une fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$. Si ν et $d\nu$ sont assez grands par rapport à $\frac{1}{l_1}, \frac{1}{l_2}, \frac{1}{l_3}$, c'est-à-dire si les longueurs d'ondes considérées sont petites vis-à-vis des dimensions du parallélépipède, le nombre des sommets cherchés est simplement égal au volume d'un octant compris entre les deux sphères : $\frac{4\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$, divisé par le volume d'un des éléments du réseau $\frac{1}{l_1 l_2 l_3}$, c'est-à-dire à

$$\frac{4\pi}{c^3} l_1 l_2 l_3 \nu^2 d\nu.$$

Comme à chacun de ces sommets (m, n, p) correspondent deux degrés de liberté, leur nombre est égal à

$$(49) \quad \frac{8\pi}{c^3} l_1 l_2 l_3 \nu^2 d\nu.$$

Imaginons dans l'éther des liaisons qui excluent toute fréquence $\nu > \nu_0$. Notre système ainsi limité aura un nombre fini de degrés de liberté. Il passera par une série d'états qui formeront un ensemble microcanonique lorsque l'équilibre statistique sera établi; soit T la température de la matière à ce moment, le théorème de l'équipartition de l'énergie s'appliquera :

1° A l'énergie cinétique des molécules matérielles;

2° A l'énergie électrostatique de rayonnement [second terme de (45)] qui se présente comme une somme de carrés. On a donc pour chaque degré de liberté q une énergie électrostatique moyenne

$$\frac{RT}{2N} = \frac{1}{2} kT,$$

et pour les fréquences comprises entre ν et $\nu + d\nu$ une énergie électrique totale

$$kT \frac{4\pi}{c^3} l_1 l_2 l_3 \nu^2 d\nu$$

répartie dans le volume l_1, l_2, l_3 du récipient. La densité de l'énergie électrique est par conséquent

$$\frac{4\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu.$$

Et, comme l'énergie magnétique est égale à chaque instant à l'énergie électrique, la densité de l'énergie rayonnante est le double de la valeur précédente

$$(50) \quad u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{R}{N} T,$$

ou encore

$$(50 \text{ bis}) \quad u_\lambda = \frac{8\pi}{c^2} \frac{R}{N} \frac{T}{\lambda^5}.$$

Nous pouvons maintenant faire tendre la fréquence

limite ν_0 vers l'infini. Les formules (50) et (50 bis) restent toujours valables. Mais, ainsi qu'on l'a remarqué, l'énergie totale du rayonnement

$$\int_0^{\infty} u_{\nu} d\nu = AT \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu$$

devient infinie à moins que T ne tende vers zéro.

L'équilibre statistique ne s'établit donc qu'au moment où les molécules, atomes et électrons, sont devenus absolument immobiles.

L'énergie interne de la matière s'est transformée tout entière en rayonnement de très courte longueur d'onde, et a pris ainsi sa forme la plus dégradée. Dans l'éther, le déplacement de l'énergie vers des longueurs d'onde de plus en plus courtes continue indéfiniment, et les phénomènes échappent bientôt à l'observation humaine.

Nous retrouvons donc d'une façon précise le paradoxe que nous avons signalé tout à l'heure. La théorie est en contradiction absolue avec l'expérience.

Il faut remarquer cependant que la loi de Lord Rayleigh (50) est conforme à la loi de Wien (25). La fonction $F(\lambda T)$ est de la forme simple $\text{const.} \times \lambda T$, représentée par une droite passant par l'origine.

6. Sur l'application de la théorie cinétique des métaux à la théorie du rayonnement. — Les théories cinétiques des gaz et des métaux sont fondées sur les principes généraux de la mécanique statistique et n'apportent rien d'autre qu'une image concrète. Il est donc évident que toute théorie cinétique du rayonnement logiquement conduite doit aboutir à la loi de Lord Rayleigh.

M. Lorentz a publié en 1903 un travail très remarquable ⁽¹⁾ sur l'émission et l'absorption, par les métaux,

⁽¹⁾ LORENTZ, *Amsterdam Proceedings*, 1903, p. 666 ; *Ions, électrons et corpuscules*, t. I, p. 500.

des rayons calorifiques de grandes longueurs d'onde. Lorsque la fréquence des ondes électromagnétiques est assez faible pour que le pouvoir réflecteur et absorbant des métaux soit donné par leur conductibilité électrique (c'est ce qui a lieu, en général, pour $\lambda > 8\mu$) ⁽¹⁾, les calculs peuvent se faire complètement et sans hypothèse arbitraire. On retrouve la loi de Lord Rayleigh. Comme les hypothèses fondamentales de la théorie de Lorentz ne s'écartent pas de celles de Drude qui sont en partie vérifiées par l'expérience, on peut admettre comme probable que la formule (50 bis) est vraie pour les grandes longueurs d'onde. Ceci est, comme on le verra, conforme à l'expérience.

Sir J.-J. Thomson a publié, de 1907 à 1911, une série de Mémoires sur l'émission et l'absorption des ondes de longueur quelconque par les métaux ⁽²⁾. En voici les résultats essentiels :

1^o Le pouvoir émissif du corps noir dépend de la loi d'action mutuelle entre molécules et électrons en fonction de la distance;

2^o Lorsqu'on admet une répulsion en raison inverse du cube de la distance, on trouve une formule de la forme

$$u_\nu = \text{const.} \cdot kT \left[\frac{h\nu}{kT} K_1 \left(\frac{h\nu}{2\pi kT} \right) \right]^2 \nu^2,$$

K_1 étant une fonction de Bessel dont la valeur est donnée par des tables, h une constante nouvelle égale à $\frac{1}{2} m \mu$, m étant la masse d'un électron et μ le coefficient de la loi de répulsion $f = \frac{\mu}{r^3}$.

Cette formule est à peu près conforme à l'expérience.

⁽¹⁾ HAGEN et RUBENS, *Ann. der Phys.*, t. XI, 1903, p. 873.

⁽²⁾ J.-J. THOMSON, *On the electrical origin of the radiation from hot bodies* (*Phil. Mag.*, t. XIV, 1907, p. 217 et t. XX, 1910, p. 238).

Malheureusement, il semble que les raisonnements de Sir J.-J. Thomson manquent de rigueur. Il paraît étrange, en effet, que la loi d'action qu'on adopte pour les chocs entre électrons et molécules se retrouve dans l'expression d'une fonction universelle. D'ailleurs, nous ne sommes plus habitués depuis longtemps à donner une importance prépondérante à des forces s'exerçant suivant une loi donnée, en raison inverse du carré ou du cube de la distance. S'il est permis de mettre en doute la valeur de la théorie de Sir J.-J. Thomson, c'est qu'il existe, je crois, entre deux des hypothèses qui lui servent de base, une contradiction interne fondamentale. En effet, pour évaluer l'énergie émise et l'énergie absorbée, il suppose deux mécanismes différents pour les chocs :

1^o L'émission se fait pendant que les électrons subissent des accélérations sous l'influence des molécules voisines, c'est-à-dire pendant des chocs qui durent un *temps fini* ;

2^o L'absorption est due aux mêmes chocs. Les électrons communiquent aux molécules l'énergie qu'ils ont empruntée au champ électrique, pendant leur libre parcours. Mais, pour calculer le pouvoir absorbant, Sir J.-J. Thomson suppose la durée des chocs négligeable par rapport à la période des vibrations électromagnétiques. Ceci n'est possible que si les chocs sont *instantanés*.

La théorie de l'émission est donc tout à fait correcte, mais il n'en est pas de même de celle de l'absorption. Comme les chocs pendant lesquels se produit l'émission et l'absorption sont de même nature, il est probable que la loi d'action doit disparaître, lorsqu'on fait le rapport du pouvoir émissif au pouvoir absorbant. D'ailleurs, la théorie de l'absorption, du passage de l'énergie rayonnante périodique à une forme non périodique, ou simplement du changement de période du rayonnement, est encore très imparfaite. Elle n'est même pas ébauchée dans la théorie de Planck.

J.-H. Jeans, qui a repris la question de l'émission et de l'absorption de la lumière par les électrons, est arrivé finalement à la formule de Lord Rayleigh.

CHAPITRE IV.

LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

1. **Le rayonnement du corps noir.** — Avant de pousser plus loin la discussion théorique, il nous est nécessaire de comparer les conclusions du chapitre précédent avec les résultats expérimentaux sur le rayonnement du corps noir.

Les expériences peuvent se faire par deux méthodes différentes ⁽¹⁾ :

1° On détermine la distribution de l'énergie dans le spectre du corps noir, à une température donnée. On obtient ainsi les *courbes isothermes* de l'émission du corps noir.

Cette méthode a été utilisée par Lummer et Pringsheim ⁽²⁾. Sur la figure (5) ci-contre, se trouvent quelques-uns de leurs résultats. Les courbes présentent, comme on le voit, un maximum qui suit la loi de Wien,

$$\lambda_m T = 0,294 \text{ cm : degré,}$$

et qui est d'autant plus marqué que la température est plus élevée.

Cependant, les expériences sur la distribution de l'énergie dans le spectre à une température donnée ne peuvent pas être très exactes, car le pouvoir absorbant des récepteurs

⁽¹⁾ Ces méthodes ne donnent pas les énergies en valeur absolue. On ne connaît que la valeur absolue de l'émission totale, c'est-à-dire du coefficient de la loi de Stefan.

⁽²⁾ LUMMER et PRINGSHEIM, *Verh. d. deutsch. phys. Ges.*, t. 1, 1899, p. 123, et t. II, 1900, p. 163. — LUMMER, *Rapp. au Congrès de Physique*, t. II, 1900.

utilisés (noir de platine et noir de fumée) est toujours variable avec la longueur d'onde; il en est de même de l'absorption dans le spectromètre. D'où des mesures compliquées et des causes d'erreur multiples.

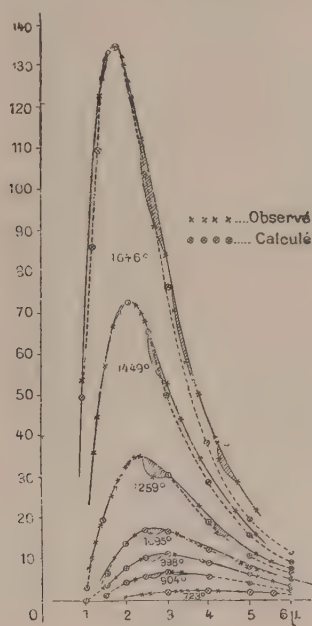


Fig. 5.

2° Il vaut mieux chercher comment varie, en fonction de la température, l'énergie émise par le corps noir dans une région étroite du spectre située au voisinage d'une longueur d'onde λ . Si l'on porte en abscisses les températures et en ordonnées les énergies, on obtient des *courbes isochromatiques*.

Ces mesures peuvent se faire avec plus de précision que les précédentes : le pouvoir absorbant du récepteur n'intervient pas ; la seule difficulté est de connaître la température. Les courbes isochromatiques représentent la fonc-

tion de Wien, car le facteur $\frac{1}{\lambda^5}$ reste constant, tandis que λT varie proportionnellement à T . Cette méthode permet donc d'interpréter directement les faits d'expérience.

C'est elle qui a fourni les résultats les plus nets, surtout dans les belles recherches de Rubens et Kurlbaum sur l'émission des rayons de grande longueur d'onde par le

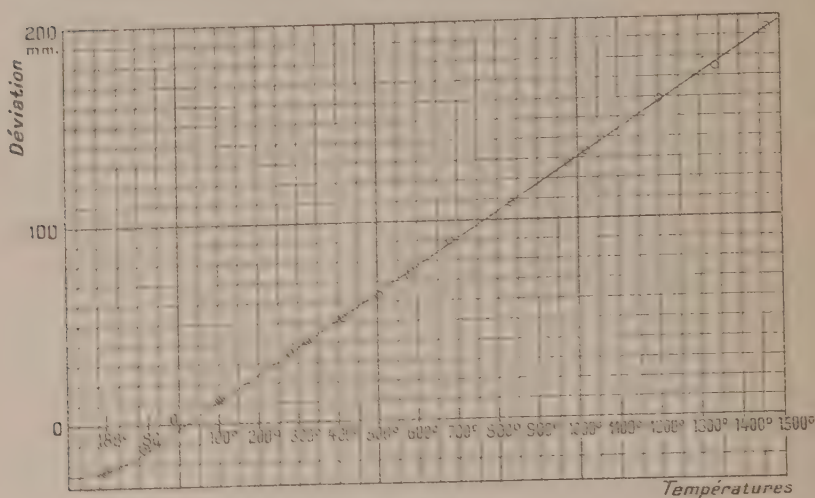


Fig. 6.

corps noir. La figure (6) représente la courbe isochromatique relative aux rayons restants du sel gemme ($\lambda = 61\mu, 5$).

Comme on le voit, cette courbe est une droite à partir d'une certaine valeur du produit λT . C'est ainsi que pour les rayons du sel gemme le pouvoir émissif varie en fonction linéaire de la température à partir de 100° environ ($T = 373$, $\lambda T = 2,5$). Il en est de même pour les rayons de la fluorine à partir de $T = 1000^\circ$ ($\lambda T = 2,5$). Donc, à mesure que la température s'élève, la loi de variation de l'énergie avec la température tend à prendre la forme (50),

const. $\times \lambda T$. Mais pour les faibles valeurs du produit λT elle est toute différente.

C'est ainsi que pour $\lambda = 0^{\mu}, 5$, dans le spectre visible, la loi de Lord Rayleigh n'est valable qu'au-dessus de $T = \frac{2,5}{5 \cdot 10^{-8}} = 50000^{\circ}$. Vers 1500° , elle ne se vérifie qu'à partir de $\lambda = \frac{2,5}{17^{\mu}} = 14^{\mu}$. A la même température, dans toute l'étendue du spectre visible, la densité réelle de l'énergie est de un à dix millions de fois plus petite que celle que prévoit la formule (50). Les phénomènes sont donc d'un tout autre ordre de grandeur, et la loi théorique n'est pas même grossièrement approchée.

2. Formules proposées. — Les deux courbes ci-après, l'une en coordonnées ordinaires (*fig. 7*), l'autre en coordonnées logarithmiques (*fig. 8*) représentent, à côté de la forme théorique des courbes isochromatiques (Rayleigh), leur forme réelle (Planck) d'après la formule qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux. Quant à la courbe inférieure, elle a été tracée d'après une loi qui semble valable rigoureusement pour les faibles valeurs du produit λT et qui a été découverte en 1889 par W. Wien. Cette loi est de la forme

$$(51) \quad u_{\nu} = A \frac{\nu^3}{c^3} e^{-\alpha \frac{\nu}{T}}, \quad c = 3 \cdot 10^{10}$$

ou bien, si l'on représente par $E_{\lambda} d\lambda$ le pouvoir émissif du corps noir, pour les longueurs d'onde comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$,

$$(51 \text{ bis}) \quad E_{\lambda} = \frac{B}{\lambda^5} e^{-\frac{x}{\lambda T}},$$

A, B, α et x sont des constantes. Les expériences de Paschen, Lummer et Pringsheim, Wanner; celles, plus

récentes, de Warburg et Leithäuser, et de Baisch ⁽¹⁾

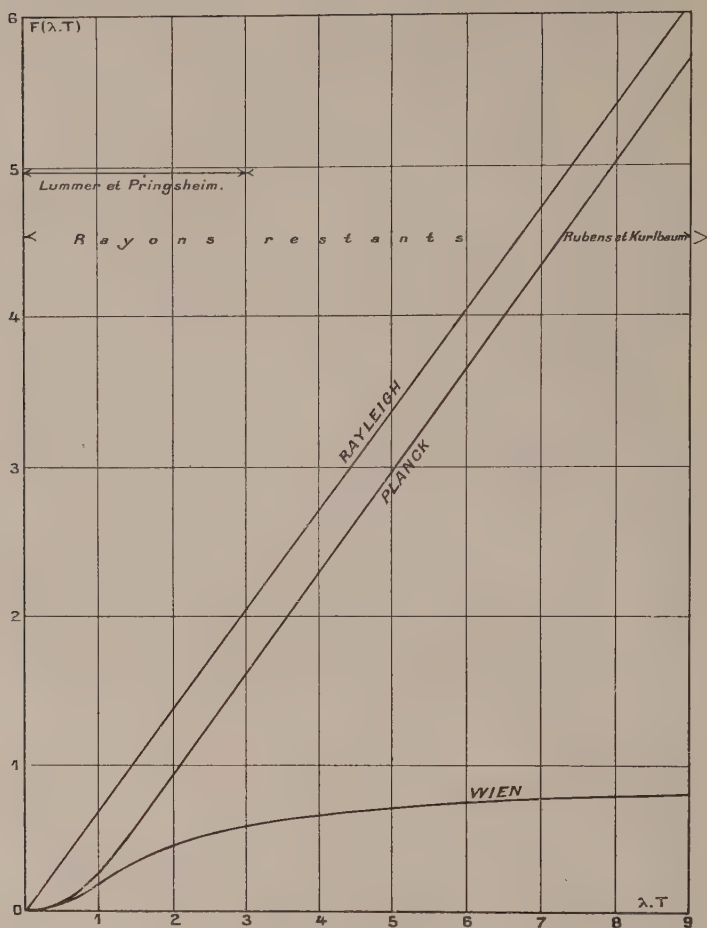


Fig. 7.

(spectre ultraviolet) ont montré que cette loi est parfait-

⁽¹⁾ WARBURG et LEITHAUSER, *Sitzber. der Berl. Akad.*, 1910. —
BAISCH, *Ann. d. Phys.*, t. XXXV, 1911, p. 543.

tement conforme à l'expérience dans l'ultraviolet, le visible et le début de l'infrarouge. C'est ainsi que, pour $\lambda = 1^{\mu}$,

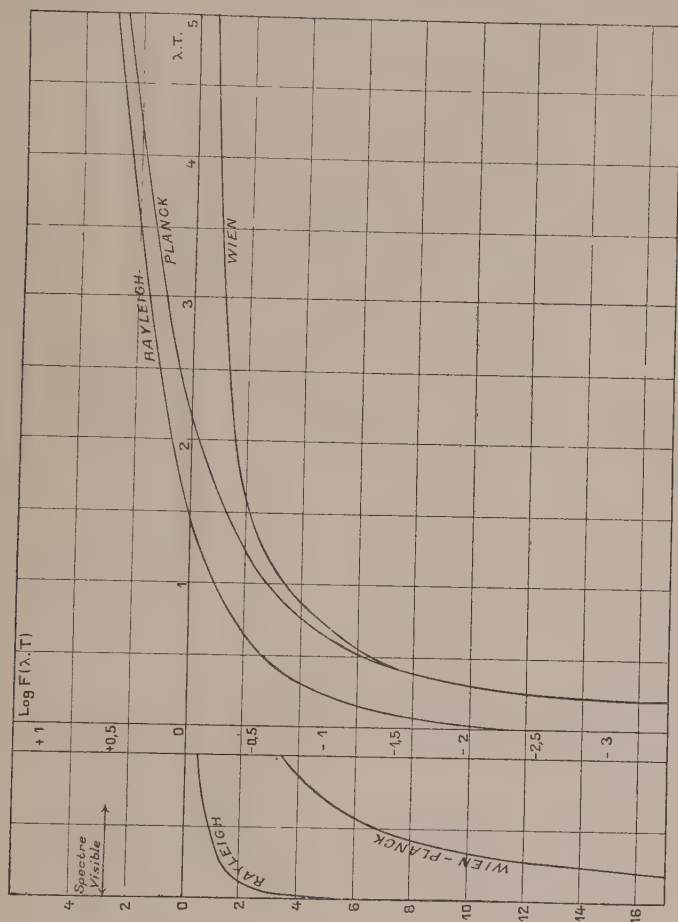


Fig. 8.

l'erreur de la formule de Wien n'atteint $\frac{1}{100}$ que vers 4000° . La valeur admise actuellement pour α est $1,45 \text{ cm} : \text{degré}$.

Les formules (51) et (51 bis) s'écartent cependant bientôt de la réalité, et la courbe expérimentale se rapproche peu

à peu de la droite de Lord Rayleigh. La relation de Wien a d'ailleurs un grave défaut : l'énergie d'une couleur donnée ne croît pas indéfiniment avec la température, mais tend vers une valeur limite (*fig. 7*), ce qui est peu raisonnable.

Une loi qui est presque entièrement d'accord avec toutes les expériences actuelles a été découverte par Planck. Sa forme est la suivante :

$$(52) \quad u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT \frac{x}{e^x - 1},$$

en posant

$$x = \frac{h\nu}{kT}.$$

k représente la constante d'énergie moléculaire [équation (30)], h une nouvelle constante. On a également

$$(52 \text{ bis}) \quad E_\lambda = \frac{C}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{x}{\lambda T}} - 1}.$$

Si l'on compare les formules (50) et (52), on voit que l'énergie d'un degré de liberté de l'éther est égale à l'énergie d'équipartition multipliée par un facteur qui tend asymptotiquement vers 0 au zéro absolu et qui tend vers 1 pour les grandes valeurs de λT . La loi de Planck est identique à celle de Wien pour λT petit et à celle de Lord Rayleigh lorsque λT est assez grand. Malheureusement, dans la région intermédiaire, les expériences ne présentent pas toute la précision désirable.

La courbe expérimentale obtenues par Rubens et Kurlbaum à l'aide des rayons restants du quartz ($\lambda = 8^{\mu}, 85$) ne coïncide pas avec la courbe théorique, comme le montre le Tableau suivant :

Température.	E		Différence pour 100.
	observé.	calculé (Planck).	
— 173..... ^o	— 1,6	— 1,41	— 8,5
— 73.....	— 1,5	— 1,31	— 8
+ 20.....	0	0	0
+ 100.....	+ 3,4	+ 3,0	+ 13
+ 227.....	+ 13,5	+ 12,4	+ 9
+ 527.....	+ 53,5	+ 50,3	+ 6,5
+ 827.....	+ 102	+ 99,8	+ 2,2
+ 1000.....	+ 132	+ 132	0
+ 1127.....	+ 154,6	+ 154,6	+ 0,2
+ 1427.....	+ 212,5	+ 213,5	+ 0,5

Les différences sont-elles dues au manque d'homogénéité des rayons, à des erreurs sur la mesure de la température, ou bien à une imperfection de la formule de Planck? On ne peut rien affirmer à ce sujet avant que de nouvelles expériences aient été faites.

La nécessité de mesures plus précises se fait sentir d'autant plus que les températures données par Lummer et Pringsheim dans leurs Mémoires sont probablement fausses de près de 50°⁽¹⁾.

Remarquons pour terminer que la valeur du produit λT correspondant au maximum d'énergie dans le spectre est, d'après la formule de Wien,

$$\lambda_m T = \frac{\kappa}{5} = 0,291$$

et, d'après celle de Planck,

$$\lambda_m T = \frac{\kappa}{4,9651} = 0,292,$$

(1) HOLBORN et VALENTINER, *Ann. d. Phys.*, t. XXII, 1907, p. 1. Ces auteurs obtiennent pour la constante κ la valeur 1,42, d'où

$$\lambda_m T = 0.0287.$$

ce qui est bien conforme au résultat de Lummer et Pringsheim. Par la formule de J.-J. Thomson, on obtient

$$\lambda_m T = \frac{x}{4,8},$$

ce qui également est en accord suffisant avec l'expérience.

Il existe encore d'autres faits qui apportent des arguments sérieux en faveur de la formule de Planck : ce sont les lois des chaleurs spécifiques des solides déduites par Einstein de la théorie de Planck et vérifiées par les expériences de Nernst et de ses élèves. Il est nécessaire de les rappeler brièvement.

3. Chaleurs spécifiques. — Le théorème de l'équipartition de l'énergie qui ne donne, en ce qui concerne le rayonnement, qu'une loi limite valable pour les températures très élevées, a permis de découvrir des règles importantes relatives aux chaleurs spécifiques des gaz et des corps solides. Mais ces règles ne sont pas entièrement d'accord avec l'expérience; elles doivent être remplacées par des lois analogues à la formule de Planck.

Considérons d'abord les molécules des gaz monoatomiques. On peut admettre que ce sont des sphères parfaites, assimilables à des points matériels. Une molécule-gramme possédera donc $3N$ degrés de liberté. Son énergie interne aura pour expression

$$3N \frac{RT}{2} = \frac{3}{2} RT$$

(si, conformément à la théorie cinétique, on néglige l'énergie potentielle).

La chaleur moléculaire correspondante sera donc

$$\frac{3}{2} R = 2,98.$$

Cette première conséquence de la théorie se trouve extraordinairement bien vérifiée par l'expérience. C'est ainsi que la chaleur moléculaire de l'argon est constante et égale à 2,97 entre 0° et 2500°.

Mais les lois analogues qui ont été trouvées pour les gaz polyatomiques ne fournissent pas des données aussi exactes à la température ordinaire et sont en désaccord complet avec l'expérience à partir de 200° C. On trouvera leur discussion dans les Leçons sur la théorie des gaz de Boltzmann. Il semble que le *théorème de l'équipartition s'applique rigoureusement aux mouvements de translation*, mais n'est plus entièrement valable pour les rotations et les oscillations.

Ces faits, connus déjà depuis vingt ans, ont beaucoup préoccupé les physiciens. Mais c'est seulement depuis quatre ans que l'on commence à les comprendre, grâce à une théorie d'Einstein (1907), et aux recherches systématiques de Nernst et de ses élèves sur les chaleurs spécifiques des solides aux basses températures (1909-1911). Ces travaux ont montré que les lois des chaleurs spécifiques sont parallèles aux lois du rayonnement noir. Dès qu'il ne s'agit plus de translations pures, le théorème de l'équipartition n'est qu'une loi limite, dont on ne se rapproche que peu à peu à mesure que la température s'élève.

Considérons, par exemple, un corps simple cristallisé. Les atomes ne peuvent effectuer d'autres mouvements que de petites oscillations autour de leur position d'équilibre. Tant que les déplacements ne sont pas trop grands, les forces élastiques sont proportionnelles aux elongations.

Si l'on assimile les atomes à des points matériels, l'énergie de l'un d'entre eux est de la forme

$$\frac{1}{2} A (x^2 + y^2 + z^2) + \frac{1}{2} B (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2).$$

D'après le théorème de l'équipartition, qui s'applique

ici à l'énergie potentielle comme à l'énergie cinétique, la chaleur atomique d'un élément solide est indépendante de la température et égale à

$$\frac{6}{2} R = 5,95.$$

On retrouve la loi de Dulong et Petit ⁽¹⁾. Cette loi est vraie, comme on sait, dans un intervalle étroit de température, qui, par un hasard heureux, se trouve être voisin de 0° centigrade pour tous les éléments solides, sauf le carbone, le silicium et le bore. Mais, aux basses températures, les chaleurs atomiques descendent toutes au-dessous de leur valeur théorique et tendent asymptotiquement vers 0 au zéro absolu.

4. Les résultats de Nernst. Formule d'Einstein. — Les courbes expérimentales qui représentent la variation des chaleurs atomiques en fonction de la température sont reproduites en traits pleins sur la figure 9, empruntée à un travail de Nernst.

En dérivant par rapport à la température la formule (52), on obtient, pour la chaleur spécifique monochromatique du vide, une équation dont la courbe (pour ν constant) est tout à fait semblable à celles de la figure 9.

Il y a donc une analogie étroite entre l'accumulation de l'énergie dans l'éther et à l'intérieur des solides.

Cette analogie a été devinée par Einstein en 1904.

Voici comment on peut raisonner :

Assimilons les atomes vibrants à des oscillateurs électriques.

Soit $\bar{E}$ l'énergie moyenne d'un vibreur électrique, capable d'osciller en tous sens avec une fréquence ν . Supposons qu'il est en équilibre avec un rayonnement

(1) Il faut noter qu'on a négligé l'énergie de rotation des atomes.

stationnaire, dont la densité d'énergie comprise entre ν et $\nu + d\nu$ est $u_\nu d\nu$.

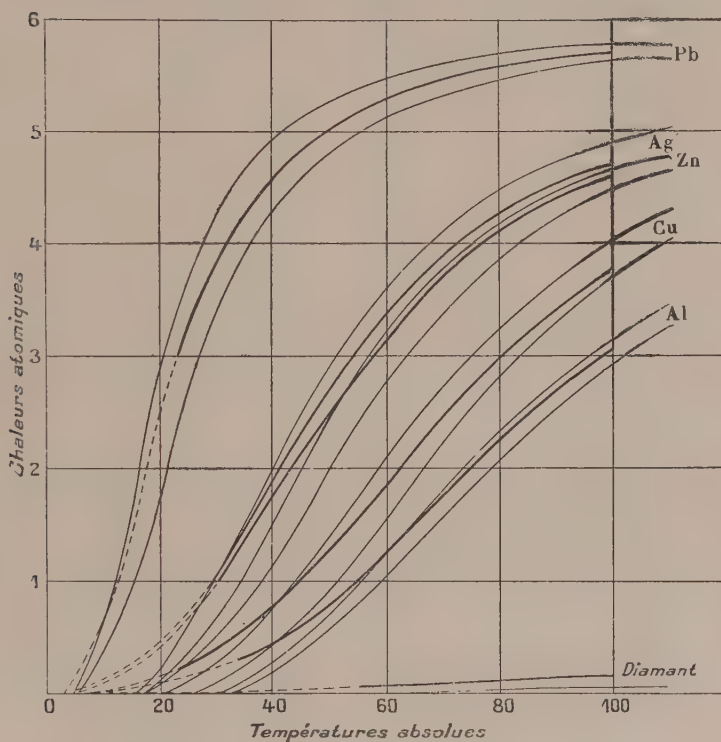


Fig. 9.

On peut déduire, des équations de Maxwell,¹ la relation

$$(53) \quad \bar{E} = \frac{3c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu.$$

Si l'on admet *a priori* la formule de Planck (52) et si l'on remplace u_ν par sa valeur dans l'équation précédente, on trouve

$$(54) \quad \bar{E} = 3h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

L'énergie interne des N vibrateurs qui constituent un atome-gramme solide est

$$W = N\bar{E} = 3N h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 3R \frac{\frac{h\nu}{k}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

et la chaleur atomique a pour valeur

$$(55) \quad c_{at} = \frac{d(N\bar{E})}{dT} = 3R \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Les courbes en traits fins de la figure 9 sont calculées d'après cette relation. On a choisi pour chaque élément deux valeurs de ν , de façon à obtenir deux courbes qui encadrent la courbe réelle.

Comme on le voit sur la figure, il y a désaccord systématique avec l'expérience. Nernst et Lindemann ont découvert empiriquement une loi qui représente avec toute l'exactitude désirable les résultats de leurs mesures. Il leur a suffi d'ajouter à l'équation (55) un terme correctif qui correspond à l'octave inférieure $\frac{\nu}{2}$ de ν :

$$(55 \text{ bis}) \quad c_{at} = \frac{3R}{2} \left[\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{e^{\frac{h\nu}{2kT}} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right)^2}{e^{\frac{h\nu}{2kT}} - 1} \right].$$

En réalité, ce qui est donné par l'expérience, ce sont les formules (55) et (55 bis). La relation (53) est déduite de la théorie de Maxwell qui n'est pas applicable.

Si l'on part de la loi d'Einstein (55) comme d'une loi empirique, on trouve, en intégrant,

$$W = N\bar{E} = \frac{3R}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \text{const.} = \frac{3R \left[1 + \varphi \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right) \right]}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

φ étant une constante arbitraire qui représente l'énergie interne du solide au zéro absolu.

Einstein pose $\varphi = 0$, ce qui est raisonnable. Mais, dans un Mémoire récent, Planck admet pour φ la valeur $\frac{1}{2}$.

D'où

$$N\bar{E} = \frac{3}{2} R \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Nous discuterons ses raisons plus tard.

Le paramètre ν , qui rentre dans les formules (55) et (56), représente la fréquence des vibrations atomiques dans le solide. Cette fréquence est inconnue en général pour les corps simples. Dans le cas des métaux, les effets continus dus aux électrons libres masquent les phénomènes sélectifs; pour le carbone, les atomes vibrants ne sont pas chargés d'électricité, et leur présence ne se traduit pas dans les propriétés optiques.

Cependant, M. Nernst a montré que la formule (55 bis) s'applique aux composés cristallisés, comme la sylvine, le sel gemme, le bromure de potassium, qui possèdent des bandes de réflexion métallique dans l'infrarouge. Les fréquences ν , qui déterminent l'allure des courbes des chaleurs spécifiques, sont précisément égales à celles qui ont été mesurées par la méthode des rayons restants (Rubens). C'est peut-être la confirmation la plus éclatante de la théorie.

D'ailleurs, Lindemann et Einstein ont calculé indirectement les fréquences ν , à l'aide des constantes physiques, point de fusion, coefficient d'élasticité des corps étudiés, et les valeurs obtenues coïncident à peu près avec celles que l'on peut tirer de la loi de variation des chaleurs spécifiques, avec la température.

La formule d'Einstein est probablement applicable aux mouvements internes des molécules gazeuses. Pendant

longtemps, il a semblé extraordinaire que les degrés de liberté correspondant à ces fréquences n'interviennent en rien dans les chaleurs spécifiques; et pourtant il est certain que leur nombre est immense, étant donnée la structure complexe des spectres de raies et de bandes. Beaucoup d'entre eux se manifestent d'ailleurs, dès la température ordinaire, dans les spectres d'absorption.

Ces faits n'ont plus rien d'étonnant, si l'on admet que la formule (54) représente l'énergie de l'un de ces degrés de liberté. Les fréquences des spectres visible et infra-rouge ordinaire sont très grandes. L'énergie correspondante est donc négligeable, tant que la température n'est pas très élevée. Nernst et Bjerrum ont expliqué dans ce sens la variation des chaleurs spécifiques des gaz avec la température.

On peut donc admettre, comme démontré par l'expérience, que l'énergie d'un *oscillateur* matériel de fréquence ν , qu'il soit constitué par un atome tout entier, ou un électron dans l'atome, est donnée par une formule du type d'Einstein. En d'autres termes, tous les phénomènes vibratoires, quels qu'ils soient, peut-être même tous les mouvements qui ne sont pas des translations pures, obéissent à des lois analogues à celle de Planck. *Il faut remarquer cependant que les expériences de Nernst et de ses élèves, pas plus que celles de Rubens et Kurlbaum, ne vérifient entièrement les formules de Planck ou d'Einstein. Dans les deux cas, les différences entre les nombres réels et les nombres théoriques sont de même sens.*

Ces différences sont certainement dues à la même cause : est-ce la multiplicité des fréquences caractéristiques d'une même substance ⁽¹⁾, est-ce une imperfection fondamentale de la formule de Planck ? On ne peut encore rien affirmer à ce sujet.

(¹) Les rayons restants du quartz ne sont pas homogènes.

CHAPITRE V.

LA THÉORIE DE PLANCK.

1. Dans quel sens faut-il modifier les théories statistiques actuelles? — Le point essentiel est le suivant :

Les degrés de liberté correspondant à des mouvements périodiques, au lieu d'entrer en jeu dès le zéro absolu et tous d'une façon équivalente, n'acquièrent d'abord qu'une énergie infiniment petite. Leur chaleur spécifique est nulle au zéro absolu. Bientôt, leur énergie augmente rapidement, puis tend asymptotiquement vers la valeur d'équipartition, mais, comme l'exige la loi de Wien, d'autant plus tard que la période du mouvement est plus courte.

Tous ces faits sont en contradiction avec les théories classiques.

On peut essayer de tourner la difficulté par trois voies différentes :

1^o D'après Jeans (¹), la loi de Lord Rayleigh représenterait bien les phénomènes, si l'on pouvait observer un état d'équilibre *réel* à l'intérieur d'une enceinte. Mais c'est une conséquence de la théorie de Lorentz, que les échanges d'énergie entre la matière et l'éther sont d'autant moins rapides et moins intenses que la période des vibrations est plus courte. Il s'ensuit que les radiations de courte longueur d'onde passent au travers de toutes les parois matérielles avec une grande facilité; d'autre part, elles ne sont émises par les électrons qu'avec une lenteur extrême qui s'accroît de plus en plus avec la fréquence.

A partir d'une certaine longueur d'onde, les pertes

(¹) JEANS, *Phil. Mag.*, t. X, 1905, p. 91.

à travers les parois ne sont plus compensées par l'émission, et la densité finale de l'énergie dans l'éther devient inférieure à la densité d'équilibre normale. Ainsi s'explique l'existence d'un maximum d'énergie dans le spectre.

Une explication analogue avait été donnée par Boltzmann, à propos des chaleurs spécifiques des gaz ⁽¹⁾.

Il est cependant évident que cet expédient de Jeans est tout à fait insuffisant. Les écarts à la loi de Lord Rayleigh sont déjà notables pour les rayons restants de la fluorine entre 100° et 1000°C., et l'on ne peut pas invoquer pour les expliquer les propriétés des rayons ultraviolets ou même des rayons de Röntgen. De plus, comme nous l'avons vu, la loi de Lord Rayleigh ne correspond pas à un état d'équilibre réel.

Enfin, si la théorie de Jeans était exacte, l'état *final* devrait dépendre de la nature des parois du corps noir; il semblerait étrange aussi que la mesure du rapport du pouvoir émissif au pouvoir absorbant d'un radiateur quelconque donne pour le pouvoir émissif du corps noir les mêmes nombres que les mesures directes. Il suffit de faire quelques expériences sur le rayonnement pour acquérir la conviction que les propriétés du corps noir sont d'une constance absolue et sont l'expression de lois fondamentales.

2° Il faut donc modifier d'une façon essentielle les bases de la théorie de Lord Rayleigh et Jeans.

On pourrait essayer de sauvegarder le théorème de l'équipartition, en supposant que la formule (49) ne donne pas le nombre réel des degrés de liberté, soit que l'éther ait une structure discontinue et qu'il soit incapable de transmettre certaines fréquences, soit qu'il existât à l'intérieur des centres d'émission une sorte de liaison rigide

(1) *Théorie des gaz*, t. II, p. 126.

entre diverses fréquences, de manière à diminuer le nombre des degrés de liberté ⁽¹⁾.

Mais il est facile de voir que, si l'on ne veut pas écarter en même temps la loi thermodynamique de Wien, cette hypothèse conduit à admettre que le nombre de degrés de liberté augmente avec la température. La structure de l'éther ou des centres d'émission dépendrait alors de la température, et l'on retomberait sur la même difficulté. En effet, supposons que dans une enceinte de forme et de volume déterminés, le nombre de degrés de liberté correspondant aux fréquences comprises entre ν et $\nu + d\nu$ ne dépende pas de la température, mais de ν seulement; soit $\varphi(\nu) d\nu$ sa valeur par unité de volume. La loi de Lord Rayleigh sera alors une conséquence nécessaire du théorème de l'équipartition et de la loi de Wien :

La densité de l'énergie comprise entre ν et $\nu + d\nu$ sera, d'après le théorème de l'équipartition,

$$u_\nu d\nu = KT \varphi(\nu) d\nu.$$

La loi de Wien exige que l'on ait

$$KT \varphi(\nu) d\nu = \alpha \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu;$$

d'où

$$f\left(\frac{\nu}{T}\right) = A \frac{T}{\nu}$$

et

$$u_\nu = \text{const. } \nu^2 T.$$

On aboutit donc à la loi de Lord Rayleigh.

3° Par conséquent, si l'on veut éviter des hypothèses compliquées, il est nécessaire d'abandonner le théorème

(1) Une explication de ce genre pourrait être suggérée par l'existence des séries de raies et par les phénomènes de résonance optique.

de l'équipartition de l'énergie et les principes de la mécanique statistique qui en sont la base.

M. Planck, par une intuition de génie, a découvert une hypothèse simple de probabilité qui a pour conséquence la formule (52). Cependant, comme cette hypothèse est tout à fait contraire à nos habitudes actuelles, et que rien ne semble la justifier *a priori*, nous ne l'introduirons que plus tard.

2. Théorie de M. Ehrenfest. — Nous allons d'abord, suivant une méthode remarquable indiquée récemment par M. P. Ehrenfest ⁽¹⁾, chercher dans quel sens on est *forcé* de modifier les lois de probabilité de la mécanique statistique, si l'on veut trouver une répartition de l'énergie entre les degrés de liberté qui satisfasse aux conditions suivantes :

1^o La densité du rayonnement monochromatique à l'intérieur d'un corps noir est représentée par une fonction d'une seule variable indépendante, conformément à la loi de Wien,

$$u_\nu = \frac{\nu^3}{c^3} F\left(\frac{T}{\nu}\right);$$

2^o La densité de l'énergie rayonnante à l'intérieur d'une

⁽¹⁾ P. ERHENFEST, *Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Strahlung eine wesentliche Rolle* (Ann. der Phys., t. XXXVI, p. 91).

La méthode de démonstration que nous avons suivie ici n'est pas tout à fait celle de M. Ehrenfest; elle permet, je crois, de simplifier les calculs.

Ce Chapitre était déjà écrit, lorsque parut un Mémoire important de M. Poincaré dans le *Journal de Physique* (5^e série, t. II, 1912, p. 5). Le travail de M. Poincaré se rapproche en partie de celui de M. Ehrenfest. Nous nous en sommes servis pour compléter en un point la suite des raisonnements.

enceinte de température T ,

$$\int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{i}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 F\left(\frac{T}{\nu}\right) d\nu,$$

reste finie. Cette condition entraîne la suivante :

Pour $\nu = \infty$, $F\left(\frac{T}{\nu}\right)$ doit être d'un ordre de grandeur inférieur à $\left(\frac{T}{\nu}\right)^4$, c'est-à-dire

$$(56) \quad \lim_{\nu=\infty} \left(\frac{\nu}{T}\right)^4 F\left(\frac{T}{\nu}\right) = 0.$$

3° Les équations de Maxwell-Lorentz sont valables pour la propagation de l'énergie rayonnante dans le vide. Il s'ensuit que le nombre des vibrations propres comprises entre ν et $\nu + d\nu$, à l'intérieur du parallélépipède de Jeans, est donné par la relation

$$(49) \quad N(\nu) d\nu = \frac{8\pi l_1 l_2 l_3}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

Considérons, comme au Chapitre II, un grand nombre de systèmes physiques identiques; l'état de chacun d'eux est déterminé par les coordonnées $q_1, q_2, \dots, q_n$ et les moments $p_1, p_2, \dots, p_n$, c'est-à-dire par un point dans l'espace à $2n$ dimensions. Lorsque les lois de la Mécanique sont valables, la probabilité pour qu'un des systèmes se trouve à l'intérieur d'un élément de volume $d\sigma$ de l'espace à $2n$ dimensions est, comme on le sait, proportionnelle à $d\sigma$. Lorsque les systèmes n'obéissent pas aux lois de la Mécanique, ce théorème n'est plus exact, et la probabilité est de la forme $\varphi(q_1 q_2 \dots q_n p_1 \dots p_n) d\sigma$; φ est ce qu'on peut appeler le *coefficient de probabilité*, qui reste indéterminé lorsqu'on ignore les lois physiques qui déterminent l'évolution des systèmes considérés.

Appliquons ceci au parallélépipède de Jeans. D'après les équations de Maxwell et le théorème de la superposition des petits mouvements, l'énergie totale du système

est égale à la somme des énergies correspondant à chaque degré de liberté; les probabilités relatives aux divers trains d'ondes stationnaires qui sillonnent l'espace sont donc indépendantes; nous pouvons isoler l'un d'eux et en former un *système individuel*. Soit ν la fréquence correspondante. L'état d'un tel système est déterminé, lorsqu'on connaît l'élongation (champ électrique) et la vitesse correspondante en un point et à un instant donné.

Il est plus commode de prendre comme variables indépendantes l'énergie E et la phase du mouvement en un point ⁽¹⁾. Toutes les phases sont évidemment équivalentes. La probabilité pour que l'énergie du degré de liberté considéré soit comprise entre E et $E + dE$ est donc de la forme (57) $\gamma(\nu, E) dE$.

Cela posé, imaginons qu'il existe à l'intérieur de l'enceinte du parallélépipède un certain nombre de molécules gazeuses. Comme le mouvement de ces molécules est conforme aux lois de la Mécanique, les règles de probabilité de la mécanique statistique leur sont applicables ⁽²⁾.

Soit W l'énergie totale comprise à l'intérieur de l'enceinte, et w l'énergie cinétique d'une molécule.

Cherchons la probabilité P d'un état défini comme il suit : parmi les $N(\nu) d\nu$ vibrations propres de l'enceinte, il y en a $a(\nu, E) d\nu dE$ dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$, et, parmi les N_0 molécules, il y en a $f d\sigma$ dont le point représentatif est situé dans l'extension en phase

$$d\sigma = dx dy dz \dot{x} \dot{y} \dot{z}.$$

⁽¹⁾ Il n'y a plus aucun intérêt à prendre les coordonnées et les moments lorsque le théorème de Liouville n'est plus applicable.

⁽²⁾ Si les échanges d'énergie entre la matière et l'éther n'obéissent pas aux lois de la Mécanique, il faut supposer les molécules assez nombreuses pour que leurs chocs mutuels rétablissent à chaque instant la loi de répartition de Maxwell.

On trouve aisément, par un calcul analogue à celui que fait Boltzmann à propos de la loi de répartition de Maxwell,

$$\log P = \text{const.} + \int f \log f \, d\tau \\ + \int_0^\infty dv \int_0^\infty dE \, a (\log a - \log \gamma + 1) \quad (1).$$

(1) BOLTZMANN, *Théorie des gaz*, t. I, p. 37.

Au point de vue des probabilités, le problème est identique au suivant :

Prenons au hasard N boules dans une urne qui contient p_1 boules noires, p_2 blanches, p_3 rouges, etc., p_1, p_2, p_3 étant très grands par rapport à N , de sorte qu'à chaque instant on ait p_i chances de tirer de l'urne une boule d'espèce i déterminée. Cherchons quelle est la probabilité pour que, parmi N boules, il y ait a_1 boules noires, a_2 blanches, etc. Supposons d'abord qu'on tienne compte de l'ordre dans lequel se tirent les boules. Une série déterminée, où se trouvent $a_1, a_2, \dots$ boules des diverses couleurs, mais où chacune a sa place marquée, aura une probabilité égale à $p_1^{a_1} p_2^{a_2} \dots$.

D'autre part, le nombre total de ces séries sera égal au nombre de permutations de N objets distincts, divisé par le produit des permutations de $a_1, a_2, \dots$ objets (car, parmi les N objets, il y en a $a_1, a_2, \dots$ qui sont identiques)

$$\frac{N!}{a_1! a_2! \dots}$$

La probabilité totale sera donc

$$p_1^{a_1} p_2^{a_2} \dots \frac{N!}{a_1! a_2! \dots}$$

Lorsqu'il s'agit des fréquences propres de l'enceinte de Jeans, les probabilités $p_1, p_2, \dots$ sont égales respectivement à

$$\gamma(v, E_1) \, dE_1, \quad \gamma(v, E_2) \, dE_2, \quad \dots$$

et la probabilité a pour expression

$$[\gamma(v, E_1) \, dE_1]^{a_1}, \quad [\gamma(v, E_2) \, dE_2]^{a_2}, \quad \dots, \quad \frac{[N(v) \, dv]!}{a_1! a_2! \dots}$$

Le calcul s'achève en appliquant la formule de Stirling

$$p! = \sqrt{2\pi p} \, \pi \left(\frac{p}{e} \right)^p.$$

L'équilibre thermodynamique qui correspond à la répartition la plus probable sera atteint, lorsque $\log P$ sera aussi grand que possible.

On a donc

$$\begin{aligned}\delta \log P = & \int \delta f (\log f + 1) d\sigma \\ & + \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE \delta a (\log a - \log \gamma + 2) = 0,\end{aligned}$$

δf , δa étant les variations des fonctions de répartition a et f qui satisfont aux conditions suivantes :

1° Le nombre des fréquences propres comprises entre ν et $\nu + d\nu$ est déterminé

$$(58) \quad \int_0^\infty a(\nu, E) dE = N(\nu); \quad \text{d'où} \quad \int_0^\infty \delta a dE = 0;$$

2° Le nombre total des molécules est

$$\int f d\sigma = N_0; \quad \text{d'où} \quad \int \delta f d\sigma = 0;$$

3° L'énergie totale est invariable

$$\int_0^\infty d\nu \int_0^\infty a E dE + \int w f d\sigma = W,$$

c'est-à-dire

$$\int_0^\infty d\nu \int_0^\infty \delta a E dE + \int w \delta f d\sigma = 0.$$

Par la méthode connue des coefficients indéterminés de Lagrange, nous obtenons

$$\begin{aligned}& \int \delta f (\log f + 1 + \mu + \beta w) d\sigma \\ & + \int d\nu \int dE \delta a (\log a - \log \gamma + 2 + \mu' + \beta E) = 0.\end{aligned}$$

Les coefficients de δf et de δa doivent s'annuler iden-

tiquement. Donc

$$f = K e^{-\beta w},$$

$$a = A(\nu) \gamma(E, \nu) e^{-\beta E},$$

A étant fonction de ν seulement.

Lorsque l'équilibre est établi, le gaz est à la température absolue T, et l'on a, d'après (29),

$$\beta = \frac{N}{RT},$$

N étant le nombre d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits.

Enfin, si nous portons la valeur trouvée de a dans l'équation (58), nous obtenons

$$a = \frac{N(\nu) \gamma(\nu, E) e^{-\frac{NE}{RT}}}{\int_0^\infty dE \gamma(\nu, E) e^{-\frac{NE}{RT}}}.$$

La densité de l'énergie rayonnante $u_\nu d\nu$ comprise entre les fréquences ν et $\nu + d\nu$ dans le parallélépipède est, en remplaçant a et $N(\nu)$ par leurs valeurs,

$$u_\nu d\nu = \frac{\int_0^\infty E a(\nu, E) dE}{l_1 l_2 l_3} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \frac{\int_0^\infty dE E e^{-\frac{NE}{RT}} \gamma(\nu, E)}{\int_0^\infty dE e^{-\frac{NE}{RT}} \gamma(\nu, E)}.$$

3. Cette expression doit satisfaire à la *loi de Wien*.

On peut écrire, en posant $\frac{E}{\nu} = q$,

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{\int_0^\infty q dq e^{-\frac{N\nu q}{RT}} \gamma(q, \nu)}{\int_0^\infty dq e^{-\frac{N\nu q}{RT}} \gamma(q, \nu)} = \alpha \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right).$$

Si nous posons $\frac{\nu}{T} = \sigma$, il faut que

$$\frac{\int_0^\infty q dq e^{-\frac{N}{R}\sigma q} \gamma(q, \nu)}{\int_0^\infty dq e^{-\frac{N}{R}\sigma q} \gamma(q, \nu)} = \text{const.} \frac{d}{d\sigma} \text{Log} \int_0^\infty dq e^{-\frac{N}{R}\sigma q} \gamma(q, \nu) = F(\sigma).$$

Comme $\gamma(q, \nu)$ et $\gamma(\sigma)$ sont essentiellement positifs, cette identité ne peut se vérifier que si ν disparaît du premier membre (1). Ceci n'est possible que si

$$\gamma(\nu, q) = G(q) g(\nu),$$

et l'on a

$$(59) \quad F\left(\frac{\nu}{T}\right) = F(\sigma) = \frac{\int_0^\infty q e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq}{\int_0^\infty e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq}.$$

4. A quelle condition doit satisfaire la fonction de répartition afin que l'énergie totale du spectre soit finie?

Il faut, comme nous l'avons vu, que

$$(56) \quad \lim_{\sigma=\infty} \sigma^4 F(\sigma) = 0.$$

Faisons d'abord quelques remarques préliminaires.

1° Lorsque σ est très grand (dans l'ultraviolet), le facteur $e^{-\frac{N}{R}\sigma q}$ est très petit, sauf lorsque q est voisin de zéro; les éléments des intégrales qui sont relatifs aux très petites valeurs de q nous intéresseront seuls.

(1) En effet, donnons à ν une valeur constante ν_0 ; d'après un théorème de M. Poincaré (p. 97), la fonction $\gamma(q, \nu_0)$ est alors entièrement déterminée lorsque $F(\sigma)$ est donnée. Elle ne peut donc pas dépendre de ν .

2° Si la fonction $G(q)$ est telle que l'une des intégrales de l'expression (58) ou toutes deux soient infinies, $F(\sigma)$ est nul, indéterminé ou infini. Il est aisé de s'en rendre compte en étudiant les divers cas particuliers possibles. Or, $F(\sigma)$, dont le produit par ν^3 ou $\sigma^3 T^3$ représente la densité de l'énergie dans le spectre, ne peut être infini que pour $\sigma = 0$ et nul que pour $\sigma = \infty$ ⁽¹⁾.

Il faut donc que ces deux intégrales soient convergentes pour $0 < \sigma < \infty$. $G(q)$ ne peut donc être infini que pour certaines valeurs de q isolées et séparées les unes des autres par des intervalles finis.

3° Si $G(q)$ reste fini pour $q = 0$, il est impossible de satisfaire à l'équation (56). En effet, supposons que $G(q)$ reste fini pour toute valeur de q comprise entre 0 et η .

Nous pouvons écrire

$$\int_0^\infty q e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq = \int_0^\eta + \int_\eta^\infty$$

Considérons d'abord la dernière intégrale. On peut écrire

$$\int_\eta^\infty q e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq < e^{-\frac{N}{R}(\sigma - \sigma_0)\eta} \int_\eta^\infty q e^{-\frac{N}{R}\sigma_0 q} G(q) dq,$$

σ_0 étant une quantité fixe positive quelconque. La limite de cette dernière expression pour $\sigma = \infty$ est évidemment zéro, car nous avons supposé l'intégrale convergente.

Posons, d'autre part, $\sigma q = \xi$; nous avons

$$\begin{aligned} \int_0^\eta q e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq &= \frac{1}{\sigma^2} \int_0^{\sigma\eta} \xi d\xi e^{-\frac{N}{R}\xi} G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right) \\ &= \frac{1}{\sigma^2} G(\theta\eta) \int_0^{\sigma\eta} \xi d\xi e^{-\frac{N}{R}\xi}, \end{aligned}$$

θ étant compris entre 0 et 1.

(1) C'est ce qui a lieu effectivement, car la loi de Lord Rayleigh se vérifie pour $\nu = 0$.

En faisant un calcul analogue pour le dénominateur, et en passant à la limite, on trouve

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} F(\sigma) = \frac{1}{\sigma} \frac{G(\theta\eta)}{G(\theta'\eta)} \frac{\int_0^\infty \xi d\xi e^{-\frac{N}{R}\xi}}{\int_0^\infty d\xi e^{-\frac{N}{R}\xi}} = \frac{M}{\sigma},$$

M étant un nombre positif fixe, ce qui est incompatible avec (56).

Il faut donc que G(q) tende vers l'infini pour q=0, mais de façon à conserver un sens aux deux intégrales de (59).

Il est facile de voir que, même dans ce cas, il est impossible de satisfaire à la condition d'énergie finie (56) si G(q) est continu au voisinage de zéro.

En effet, comme la fonction G, qui représente une probabilité, est toujours positive, l'intégrale

$$\int_0^\infty e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq$$

diminue lorsque σ augmente. Elle peut être infinie pour $\sigma=0$, mais elle reste nécessairement finie à partir d'une certaine valeur σ_0 de σ , car, sinon, F(σ) et u_v seraient nuls dans tout le spectre.

On doit donc avoir

$$\int_0^\infty e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq < M,$$

pour $\sigma > \sigma_0$, M étant un nombre fixe.

D'autre part, comme tous les éléments des intégrales sont positifs

$$\int_0^\infty q e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq > \int_0^L e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq \quad (0 < L < \infty).$$

Comme, par hypothèse, G(q) tend vers l'infini lorsque

q tend vers zéro, nous pouvons choisir pour L un nombre tel que $G(q)$ reste constamment plus grand que 1 entre 0 et L ,

$$\begin{aligned} \int_0^L q e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q) dq &> \int_0^L q e^{-\frac{N}{R}\sigma q} dq \\ &= -\frac{R}{N} \frac{L e^{-\frac{N}{R}\sigma L}}{\sigma} - \frac{R^2}{N^2 \sigma^2} \left(e^{-\frac{N}{R}\sigma L} - 1 \right), \end{aligned}$$

qui tend vers $\frac{R^2}{N^2 \sigma^2}$ quand σ augmente indéfiniment.

On a donc

$$\lim_{\sigma=\infty} F(\sigma) > \frac{\text{const.}}{\sigma^2},$$

ce qui est incompatible avec (56).

Cette conclusion n'est plus valable si $L = 0$; c'est-à-dire si $G(q)$ passe subitement de l'infini pour $q=0$ à une valeur plus petite que 1. En d'autres termes, *l'origine doit être un point de discontinuité de la fonction G . La probabilité d'énergie nulle pour les fréquences propres de l'éther est donc finie et égale à P_0 , quoique l'extension en phase correspondante soit infiniment petite.* Cette conclusion, qui est absolument contraire à toute prévision, est inévitable, si l'on veut que l'énergie totale du spectre reste finie.

§. On peut encore aller plus loin, et trouver l'allure de la fonction G au voisinage de l'origine.

Comme P_0 , qui correspond au point $q=0$, n'entre pas au numérateur, on a

$$F(\sigma) = \frac{\int_0^\infty q dq e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q)}{P_0 + \int_0^\infty dq e^{-\frac{N}{R}\sigma q} G(q)},$$

$G(q)$ étant maintenant une fonction qui ne tend plus vers l'infini pour $q=0$.

D'après la remarque 3 de la page 91, le dénominateur

est égal à P_0 pour $\sigma = \infty$, et le numérateur a pour valeur

$$\text{const.} \frac{G(0)}{\sigma^2}.$$

Donc

$$\lim_{\sigma = \infty} \sigma^4 F(\sigma) = \text{const.} \sigma^2 G(0).$$

Cette expression ne peut être nulle que si $\lim \sigma^2 G(0) = 0$ pour $\sigma = \infty$, c'est-à-dire si $G(q)$ est infiniment petit par rapport à q^2 , lorsque q est très petit.

La distribution des probabilités des diverses valeurs de l'énergie rayonnante est donc tout à fait discontinue : *à la valeur zéro correspond une probabilité finie ; les valeurs voisines au contraire ont une probabilité infiniment petite* d'un ordre inférieur au second. D'ailleurs, comme $q = \frac{\nu}{T}$, l'étendue du domaine de probabilité infiniment petite est proportionnelle à ν . Cette distribution est extraordinaire et semble difficile à interpréter physiquement. Lorsqu'un système physique peut évoluer d'une manière continue et passer par une infinité d'états, il semble évident que les chances de réalisation d'un état déterminé sont infiniment petites. Une probabilité finie ne correspond d'habitude qu'à une extension en phase finie. D'autre part, il est étrange que les valeurs très petites de l'énergie soient exclues du domaine possible.

Les degrés de liberté périodique, comme les organes des sens humains, ne sont excités qu'à partir d'un certain seuil ⁽¹⁾. Ils restent au repos tant que l'énergie excitatrice ne dépasse pas une certaine valeur. A ce moment, il acquièrent instantanément une énergie finie. *Tout se passe donc comme si les échanges d'énergie entre la matière et l'éther se faisaient d'une manière discontinue, du moins au*

(1) PLANCK, *Verh. d. deutsch. phys. Ges.*, t. XIII, 1911, p. 142.
Cité par Ehrenfest.

moment où l'éther commence à emmagasiner de l'énergie. La discontinuité, la grandeur du seuil sont proportionnelles à la fréquence.

6. Si l'on admet que la formule de Wien (51) est valable pour les grandes valeurs de $\frac{\nu}{T}$, on peut compléter les conclusions du paragraphe précédent.

En effet, d'après cette hypothèse, $F\left(\frac{\nu}{T}\right)$ est très voisin de $Ke^{-\alpha \frac{\nu}{T}}$ à partir d'une certaine valeur de $\frac{\nu}{T}$, ce qu'on peut écrire

$$(60) \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{F(\sigma)}{e^{-\alpha \sigma}} = \frac{F(\sigma)}{e^{-\frac{N}{R} h \sigma}} = \text{const.} \neq 0,$$

en posant

$$h = \alpha \frac{R}{N}.$$

Comme le remarque M. Ehrenfest, cette équation dépasse infiniment toute expérience, car les mesures n'ont jamais été faites que pour des valeurs finies de $\frac{\nu}{T}$, et d'une façon approchée. Cependant, elle semble à peu près exacte et nous pouvons admettre sa validité sous réserves.

Nous avons

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{F(\sigma)}{e^{-\alpha \sigma}} = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{1}{P_0} \int_0^{\infty} dq q (G(q)) e^{+\frac{N}{R}(h-q)\sigma}.$$

Mais, pour

$$q < h,$$

$e^{\frac{N}{R}(h-q)\sigma}$ tend vers l'infini avec σ .

Pour que la condition (60) soit vérifiée, il faut donc que $G(q)$, qui ne dépend pas de σ , soit rigoureusement nul pour toute valeur de q comprise entre 0 et h .

De plus, on voit aisément que

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \int_h^{\infty} dq q G(q) e^{-\frac{N}{R}(q-h)\sigma} = 0;$$

si $G(q)$ reste fini lorsque q tend vers h , ou même reste seulement continu au voisinage de $q = h$ ⁽¹⁾.

Il faut donc que le point $q = h$ soit un deuxième point singulier de la fonction G , que la *probabilité d'énergie* $E = h\nu$ soit finie. Au-dessus de cette valeur, et en son voisinage immédiat, des probabilités finies peuvent correspondre comme d'habitude à des extensions en phase finies.

Par conséquent, si l'on considère la formule de Wien comme donnée par l'expérience pour les faibles valeurs de $\frac{T}{\nu}$, on est obligé d'admettre que l'énergie rayonnante de fréquence ν ne peut admettre que les valeurs zéro et $h\nu$ ou des valeurs supérieures à cette dernière. La probabilité des valeurs zéro et $h\nu$ est finie, celle des valeurs intermédiaires est nulle, l'éther ne se met donc en branle que de façon discontinue par un bond de grandeur $h\nu$ ⁽²⁾.

Tout ce qui a été dit ici à propos des degrés de liberté de l'éther s'applique entièrement aux résonateurs de Planck et aux oscillateurs que forment les atomes des corps solides, si l'on admet, conformément aux expériences de Nernst, que l'énergie moyenne d'un oscillateur de fréquence ν est proportionnelle à la densité de l'énergie de même fréquence dans le rayonnement du corps noir.

Il est vrai que ni la condition (56) ni la loi de Wien (25) ne s'appliquent nécessairement dans ce cas. Cependant, la forme des courbes de Nernst et l'équation (54) qui les interprète semblent bien indiquer un parallélisme complet

(1) Les calculs sont du même genre que tous ceux de ce Chapitre, et se font aisément.

(2) Einstein a déjà montré, en 1905, que d'après la formule de Wien, la probabilité qui détermine la répartition de l'énergie rayonnante dans un volume donné est la même que si l'énergie était constituée par des éléments finis de grandeur $\frac{R\alpha\nu}{N}$, α étant le coefficient de la loi de Wien (*Ann. der Phys.*, t. XVII, 1905, p. 132).

entre les vibrations de l'éther et les vibrations des corps solides.

Il est donc très probable que les oscillateurs constitués par les atomes matériels ne peuvent se mettre en branle que d'une façon discontinue, lorsque l'énergie excitatrice dépasse une certaine valeur.

7. Théorème de M. Poincaré. — Mais la condition d'énergie finie, la validité de la formule de Wien pour les grandes fréquences et de la formule de Rayleigh dans l'extrême infrarouge n'épuisent pas le problème.

Les expériences, supposées bien faites, nous donnent la forme de la fonction $F(\sigma)$ depuis $\sigma = 0$ jusqu'à $\sigma = \infty$. Si l'on suppose que cette fonction est entièrement connue, on peut en déduire la valeur du coefficient de probabilité et, par suite, les hypothèses qui doivent être la base de la théorie.

En effet, considérons l'équation fonctionnelle (59) qui peut s'écrire

$$\frac{d}{d\sigma} \log \int_0^\infty e^{-\frac{N}{h}\sigma q} G(q) dq = F(\sigma)$$

ou

$$\int_0^\infty e^{-\frac{N}{h}\sigma q} G(q) dq = \Phi(\sigma).$$

D'après M. Poincaré, cette équation détermine entièrement la fonction G lorsque $F(\sigma)$ ou $\Phi(\sigma)$ sont connues ⁽¹⁾. Par conséquent, les hypothèses dont est parti Planck sont les seules qui aboutissent à la formule (52). Elles sont nécessaires si celle-ci est exacte. Il nous faut donc reprendre rapidement la question en sens inverse, nous donner *a priori* la fonction G , c'est-à-dire la probabilité des diverses valeurs de l'énergie et en déduire la formule du rayonnement.

(1) POINCARÉ, *loc. cit.*, p. 23. La démonstration se fait à l'aide des intégrales de Fourier.

8. **Hypothèses de Planck.** — 1° L'énergie d'un oscillateur matériel ou d'un degré de liberté de l'éther, dont la fréquence est ν , ne peut être qu'un multiple entier d'un quantum fini ϵ .

2° Aux différentes valeurs de l'énergie 0, ϵ , 2ϵ , ..., $n\epsilon$, ..., correspondent des probabilités égales.

Considérons, comme à la page 85, un parallélépipède de Jeans, de dimensions l_1, l_2, l_3 contenant N_0 molécules, N , résonateurs de fréquence ν et de l'éther. Conservons les notations que nous avons employées.

Parmi les $N(\nu)d\nu$ degrés de liberté de l'éther dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$, soient

$$a_{0\nu} d\nu, a_{1\nu} d\nu, \dots, a_{n\nu} d\nu, \dots,$$

le nombre de ceux dont l'énergie est respectivement égale à

$$0, \epsilon, \dots, n\epsilon, \dots$$

De même, soient $A_0, A_1, \dots, A_n$, les nombres de résonateurs qui contiennent 1, 2, ..., n quanta d'énergie ϵ .

Par un raisonnement tout à fait analogue à celui de la page 88, on trouve pour la probabilité P d'une répartition donnée de l'énergie à l'intérieur de l'enceinte l'équation

$$\log P = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \log A_n + \int f \log f d\sigma + \int_0^{\infty} d\nu \sum_{n=0}^{\infty} a_{n\nu} \log a_{n\nu} d\nu.$$

Les conditions de liaison sont

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_n = N_0, \quad \int f d\sigma = N_0, \quad \sum_{n=0}^{\infty} a_{n\nu} = N(\nu)$$

ou

$$\Sigma \delta A_n = 0, \quad \int \delta f d\sigma = 0, \quad \Sigma \delta a_{n\nu} = 0.$$

Comme l'énergie totale est invariable, on a de même

$$\Sigma n\epsilon \delta A_n + \int_0^{\infty} d\nu \Sigma n\epsilon \delta a_{n\nu} + \int w \delta f d\sigma = 0.$$

Écrivons $\delta \log P = 0$ et introduisons les équations de liaison

$$\int \partial f (\log f + 1 + \beta w + \mu) d\tau + \Sigma \partial A_n (\log A_n + 1 + \mu' + \beta n \varepsilon) + \int_0^\infty d\nu \Sigma a_{n\nu} (\log a_{n\nu} + 1 + \mu'' + \beta n \varepsilon) = 0.$$

D'où

$$f = \text{const. } e^{-\beta w},$$

$$A_n = \text{const. } e^{-\beta n \varepsilon},$$

$$a_{n\nu} = \text{const. } e^{-\beta n \varepsilon}.$$

En tenant compte des conditions de liaison et de la relation $\beta = \frac{N}{RT}$, on trouve finalement

$$A_n = N_1 \left(e^{-\frac{N}{RT}(n+1)\varepsilon} - e^{-\frac{N}{RT}n\varepsilon} \right) = N_1 e^{-\frac{N}{RT}n\varepsilon} \left(e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} - 1 \right),$$

$$a_{n\nu} = N(\nu) e^{-\frac{N}{RT}n\varepsilon} \left(e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} - 1 \right).$$

L'énergie totale des N_1 résonateurs ν est

$$(61) \quad \Sigma n \varepsilon A_n = \frac{N_1 \varepsilon}{\frac{N \varepsilon}{e^{\frac{N}{RT}} - 1}}.$$

De même l'énergie totale des $N(\nu)$ degrés de liberté de l'éther est

$$\frac{N(\nu) \varepsilon}{\frac{N \varepsilon}{e^{\frac{N}{RT}} - 1}} = \frac{8 \pi l_1 l_2 l_3}{c^3} \nu^2 d\nu \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N \varepsilon}{RT}} - 1},$$

en remplaçant $N(\nu)$ par sa valeur (49).

La densité de l'énergie s'écrit

$$u_\nu d\nu = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} \frac{\varepsilon}{\frac{N \varepsilon}{e^{\frac{N \varepsilon}{RT}} - 1}} d\nu.$$

Cette expression doit satisfaire à la loi de Wien, $u_\nu = \nu^3 F\left(\frac{T}{\nu}\right)$.

Ceci n'est possible que si

$$(62) \quad \varepsilon = h \nu;$$

d'où

$$u_{\nu} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{Nh\nu}{RT}} - 1}.$$

C'est la formule de Planck.

Comme on le voit, la constante universelle h s'introduit lorsqu'il s'agit de mettre l'hypothèse des quanta en accord avec la loi de Wien.

Calcul de la constante d'Avogadro. — La formule de Planck permet de calculer avec une assez grande précision le nombre N de molécules par molécule-gramme d'un gaz parfait. C'est là un des arguments principaux de la théorie des quanta.

On a

$$(63) \quad \int_0^{\infty} u_{\nu} d\nu = \int_0^{\infty} \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{Nh\nu}{RT}} - 1} d\nu$$

$$= 1,0823 \frac{48\pi h}{c^3} \left(\frac{R}{hN} \right)^4 T^4 = a T^4.$$

La valeur de a est connue par les expériences sur le pouvoir émissif total du corps noir. Sa valeur la plus probable est (cf. p. 19)

$$a = 7,06 \cdot 10^{-15}.$$

D'autre part, nous avons vu, à propos des formules de Wien et Planck (p. 71 et 72), que l'on a

$$(64) \quad \frac{Nh}{R} = \frac{1,45}{3 \cdot 10^{10}} = 4,83 \cdot 10^{-11} \text{ C.G.S.}$$

Enfin, on sait que

$$R = 83 \cdot 10^6.$$

Les deux équations (63) et (64) ne contiennent plus que deux inconnues h et N . On en tire, par utilisation des

mesures actuellement les plus sûres ⁽¹⁾,

$$(65) \quad \begin{aligned} h &= 6,4 \cdot 10^{-27}, \\ N &= 63 \cdot 10^{22}. \end{aligned}$$

Or, les meilleures mesures de N se placent actuellement entre

$$59 \cdot 10^{22} \text{ (Millikan)} \quad \text{et} \quad 68,5 \cdot 10^{22} \text{ (Perrin)}.$$

On voit que l'accord est excellent.

Lorsque les expériences sur le rayonnement, ainsi que les mesures directes de N auront atteint une précision suffisante, la comparaison des valeurs obtenues par les diverses méthodes pour la constante d'Avogadro permettra d'éprouver la valeur des hypothèses de Planck.

Calculons, à l'aide de la valeur (65) de h , la grandeur d'un élément d'énergie du spectre visible ($\lambda = 0^{\mu},5$)

$$h\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^{-5}} 6,4 \cdot 10^{-27} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Ce nombre est près de 100 fois plus grand que l'énergie d'une molécule gazeuse à 0°

$$w_0 = 4,7 \cdot 10^{-14}.$$

Ce fait n'est pas une des conséquences les moins étranges de la formule de Planck.

Rappelons, pour terminer, que si dans la formule (61) on remplace ϵ par $h\nu$, on retrouve la loi des chaleurs spécifiques d'Einstein (*cf.* Chap. IV, p. 75).

Remarques.—I. M. Planck a présenté sa théorie sous une forme différente de celle qui a été choisie ici. Elle comprend deux parties distinctes. La première partie s'appuie

(1) En 1902, d'après les mesures alors faites, Planck avait obtenu $N = 61,6 \cdot 10^{22}$.

sur les équations de Maxwell et aboutit à la relation

$$(66) \quad \bar{E} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu,$$

qui relie l'énergie moyenne $\bar{E}$ d'un vibreur électrique rectiligne de fréquence ν à la densité du rayonnement de même fréquence en présence duquel il est en équilibre stationnaire.

Dans la deuxième Partie, au lieu de chercher comme on l'a fait ici la distribution la plus probable des N , oscillateurs de fréquence ν et des $N(\nu)$ degrés de liberté de l'éther dans les différentes extensions en phase ou extensions d'énergie, M. Planck se demande quelle est la probabilité d'une répartition donnée de l'énergie W entre N , oscillateurs.

Pour simplifier les calculs, il suppose l'énergie constituée par un grand nombre d'éléments égaux, mais de grandeur arbitraire ε .

De la probabilité, il déduit l'entropie par la relation de Boltzmann

$$S' = k \log P,$$

et de l'entropie la température à l'aide de l'équation

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial W}.$$

On obtient ainsi une distribution donnée de l'énergie dans le spectre à une température T .

Mais, si l'on veut passer à la limite et supposer que les éléments d'énergie sont infiniment petits, on retombe sur la loi de Rayleigh. Au contraire, s'ils sont finis, on aboutit à la loi de Planck qui est à peu près conforme à l'expérience.

Comme on le voit, c'est peut-être par un hasard heureux que M. Planck a été conduit à l'hypothèse des quanta. Mais il ne faut pas oublier que son Mémoire a paru peu de

temps après les travaux de Rubens et Kurlbaum. C'est en se laissant guider par les résultats expérimentaux qu'il s'est trouvé pour ainsi dire obligé d'abandonner le théorème de l'équipartition.

II. Evidemment, la théorie de Planck, sous sa forme primitive, n'est pas rigoureuse. Il y a contradiction absolue entre la première partie fondée sur les équations de l'électrodynamique et la seconde partie où s'introduit une discontinuité incompatible avec ces équations.

Mais nous avons vu qu'on peut conserver les équations de Maxwell pour la propagation libre de l'énergie dans le vide. Les réactions entre l'éther et la matière ou les électrons sont seules exprimées par des lois inconnues que recouvre l'hypothèse des quanta.

9. **Deuxième théorie de Planck.** — Cependant, pour éviter cette contradiction, M. Planck a récemment publié une théorie nouvelle ⁽¹⁾ qui est fondée sur des hypothèses un peu différentes :

1° *L'absorption du rayonnement est un phénomène absolument continu qu'on peut calculer d'après les lois de l'électrodynamique de Maxwell ;*

2° *L'émission du rayonnement par un oscillateur de fréquence ν se fait par quanta finis de grandeur ϵ . L'énergie interne d'un tel oscillateur n'est donc plus un multiple entier de ϵ , mais peut s'écrire*

$$E = n\epsilon + \rho,$$

n étant un nombre entier et $\rho < \epsilon$.

3° *La probabilité pour qu'un oscillateur rayonne un*

(1) PLANCK, *Verh. d. deutsch. phys. Ges.*, 1911, p. 142.

quantum d'énergie pendant le temps dt est proportionnelle au nombre n de quanta qu'il contient. Elle s'écrit donc

$$\eta n dt.$$

D'après la première hypothèse, lorsqu'un oscillateur de fréquence ν est soumis à un rayonnement stationnaire d'intensité I_ν , l'énergie absorbée pendant un temps dt est en moyenne

$$(a) \quad \frac{3c^3 \sigma I_\nu dt}{16 \pi^2 \nu},$$

où σ représente le décrement logarithmique des vibrations de l'oscillateur.

Il y a équilibre stationnaire entre l'émission et l'absorption, lorsque les valeurs moyennes $\bar{n}$, $\bar{E}$ et $\bar{\rho}$ sont données par

$$\frac{3c^3 \sigma I_\nu}{16 \pi^2 \nu} = \eta \bar{n} \varepsilon = \eta (\bar{E} - \bar{\rho}).$$

Comme l'énergie absorbée augmente constamment, on a

$$\bar{\rho} = \frac{\varepsilon}{2},$$

d'où

$$I_\nu = \frac{16 \pi^2 \nu \eta}{3 c^3 \sigma} \left(\bar{E} - \frac{\varepsilon}{2} \right).$$

D'après la loi de Lord Rayleigh, les équations de Maxwell sont valables lorsque $\bar{E}$ est assez grand pour que $\frac{\varepsilon}{2}$ soit négligeable, et l'on a (66)

$$u_\nu = \frac{3}{4 \pi} I_\nu = \frac{8 \pi \nu^2 \bar{E}}{c^3}.$$

Donc

$$\eta = 2 \sigma \nu$$

et

$$(b) \quad u_\nu = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} \left(\bar{E} - \frac{h \nu}{2} \right).$$

Pour déterminer la température, M. Planck cherche,

comme dans sa première théorie, la probabilité d'une répartition quelconque d'une énergie donnée très grande, entre N résonateurs identiques.

« L'énergie E d'un oscillateur au temps t est déterminée entièrement par son énergie E_0 au temps $t = 0$, et l'énergie qu'il a absorbée est émise pendant le temps t . Si t est assez grand, E_0 n'intervient plus dans la probabilité de E et l'on peut lui attribuer une valeur quelconque invariable. De même, l'énergie absorbée a une valeur parfaitement déterminée par (a) et qui est la même pour les N oscillateurs placés dans le champ du rayonnement noir. Les considérations de probabilité ne s'appliquent donc qu'à l'énergie émise et celle-ci est, d'après notre hypothèse, un multiple de ϵ . Par conséquent, dans les expressions de l'énergie des oscillateurs

$$E_1 = n_1 \epsilon + \rho_1, \quad E_2 = n_2 \epsilon + \rho_2,$$

ce sont seulement les nombres entiers $n_1, n_2, \dots$ auxquels il faut appliquer les considérations de probabilité. »

On est ramené au même problème que dans la première théorie, et l'on trouve

$$(c) \quad \bar{E} = \frac{h\nu}{2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

D'où l'on déduit la formule de Planck en remplaçant $\bar{E}$ par sa valeur dans (b) .

La loi des chaleurs spécifiques d'Einstein se déduit par simple dérivation de la formule (c) .

Les résultats sensibles sont donc les mêmes que ceux de la première théorie de Planck, mais les hypothèses semblent critiquables à plusieurs points de vue. D'abord, la formule (a) est une conséquence des équations de Maxwell, le coefficient σ n'a même de sens que si l'on admet une

émission continue. Si le rayonnement se fait par quanta, les oscillations ne s'éteignent pas suivant une loi exponentielle et leur décrement logarithmique n'existe pas. On retombe donc sur la contradiction qu'il s'agissait d'éviter. On pourrait admettre, il est vrai, que l'énergie absorbée pendant le temps dt est de la forme $\alpha I \nu dt$, mais cette hypothèse ne s'impose ni plus ni moins que celle de l'absorption discontinue. Au contraire, il semble étrange qu'il n'y ait pas réciprocité entière entre les phénomènes d'émission et d'absorption. On introduit une dissymétrie nouvelle qui complique certainement les hypothèses.

D'autre part, M. Planck suppose ses oscillateurs immobiles, isolés et soumis au seul rayonnement. Il s'interdit ainsi d'expliquer comment peut se faire la transformation de l'énergie translatoire des molécules en énergie de vibration, et même de l'énergie rayonnante d'une fréquence donnée en énergie d'une autre fréquence. La probabilité de l'état d'un oscillateur dépend non seulement de l'énergie émise et absorbée par rayonnement, mais encore de celle qui est échangée par chocs. Si ces derniers échanges sont discontinus, on ne comprend pas pourquoi l'absorption du rayonnement serait seule continue; s'ils sont continus, les hypothèses de probabilité doivent être modifiées. Enfin, le raisonnement très hâtif par lequel Planck établit $\bar{\rho} = \frac{\epsilon}{2}$ n'est guère convaincant. La discussion qui suit ne portera donc que sur la première théorie de Planck ⁽¹⁾.

(1) Dans un Mémoire qui a déjà été cité, M. Poincaré démontre d'une façon rigoureuse que la formule (c) implique l'hypothèse suivante :

l'énergie d'un oscillateur ne peut être qu'un multiple impair de $\frac{h\nu}{2}$.

Il est donc impossible que l'absorption soit un phénomène continu (*Journal Phys.*, t. VII, 1912, p. 30).

10. La signification physique de l'hypothèse de Planck.

— L'hypothèse des quanta se présente avant tout comme une hypothèse de probabilité. Pour lui donner plus de précision, revenons à la représentation classique de l'état d'un oscillateur ou d'un degré de liberté de l'éther par un point dont les coordonnées sont l'élongation q et le moment cinétique correspondant p . D'après la mécanique statistique classique, la probabilité pour que l'énergie soit comprise entre E et $E + \Delta E$ est égale à la surface qui sépare les deux courbes caractérisées par les valeurs constantes E et $E + \Delta E$ de l'énergie.

On sait que, pour un oscillateur ou un degré de liberté de l'éther,

$$E = \frac{1}{2} \alpha q^2 + \frac{1}{2} \beta \dot{q}^2, \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}.$$

D'autre part,

$$p = \frac{\partial E}{\partial \dot{q}} = \beta \dot{q}.$$

Donc

$$E = \frac{1}{2} \alpha q^2 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{\beta}.$$

Les courbes $E = \text{const.}$ sont des ellipses dont les demi-axes sont $\sqrt{\frac{2E}{\alpha}}$ et $\sqrt{2E\beta}$ et dont la surface a pour valeur

$$2\pi E \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} = \frac{E}{\nu}.$$

La surface annulaire comprise entre les deux ellipses E et $E + \Delta E$ a donc pour valeur

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{\nu}.$$

Si $\Delta E = h\nu$, on a

$$\Delta S = h.$$

Cela posé, on peut exprimer l'hypothèse de Planck de la façon suivante :

Traçons sur le plan les ellipses $E = nh\nu$ (n étant un nombre entier quelconque), qui sont séparées les unes des autres par des éléments de surface égaux à h .

Le point qui représente l'état d'un oscillateur de fréquence ν ne peut se trouver que sur ces courbes et avec une égale probabilité sur chacune d'entre elles; il saute brusquement de l'une à l'autre lorsque l'énergie varie.

En d'autres termes, toutes les chances qui se trouveraient réparties uniformément à l'intérieur d'un des éléments de surface qui séparent deux ellipses consécutives $E = nh\nu$ et $E = (n + 1) h\nu$, si les lois de la mécanique étaient valables, se trouvent concentrées sur la courbe $E = nh\nu$. M. Planck exprime cette hypothèse sous une forme plus générale mais plus obscure :

« Le domaine élémentaire de probabilité, au lieu d'être infiniment petit, comme dans la mécanique statistique classique, est fini et égal à h ⁽¹⁾. »

Cet énoncé correspond plutôt à la deuxième théorie de Planck où le point représentatif peut se trouver effectivement à l'intérieur des surfaces annulaires séparant les diverses ellipses, mais où la probabilité varie d'une façon discontinue de l'une à l'autre ⁽²⁾.

11. Interprétations de l'hypothèse de Planck. — Évidemment une loi de probabilités ne fait que traduire abstraitement les phénomènes réels.

Les lois physiques que recouvre l'hypothèse de Planck sont encore à trouver.

Jusqu'à présent, on n'a pas encore imaginé de mécanisme

⁽¹⁾ *Theorie der Strahlung*, p. 136.

⁽²⁾ M. Sommerfeld en a tiré directement la deuxième formule de Planck (*Phys. Zeitschr.*, t. XII, , 1911, p. 1657).

capable d'emmagasiner l'énergie d'une façon discontinue à la façon des oscillateurs.

Cependant, on a cherché de diverses manières à donner un sens plus tangible à la théorie, et en même temps à l'étendre à d'autres phénomènes. Ces essais ont abouti à deux hypothèses : celle des éléments d'énergie et celle des éléments d'action.

Hypothèse des éléments d'énergie ou des quanta de lumière (Einstein-Stark) ⁽¹⁾. — Il s'agit, en somme, d'expliquer pourquoi les oscillateurs et l'éther ne peuvent acquérir ou perdre de l'énergie que par quantités finies dont la grandeur est bien déterminée.

L'interprétation la plus simple est de supposer que l'énergie correspondant à un phénomène périodique de fréquence ν , soit qu'elle se trouve à l'intérieur des oscillateurs, soit qu'elle se propage dans l'espace, est constituée par des éléments finis, de grandeur $h\nu$. Le phénomène de rayonnement est alors analogue à une émission de corpuscules telle que l'imaginait la théorie de Newton.

Ces idées se rattachent au principe de relativité, d'après lequel l'énergie rayonnante libre serait douée d'inertie. La masse d'un corps rayonnant diminue constamment en même temps que son énergie interne; mais, comme l'énergie totale, la masse totale se conserve pendant le phénomène d'émission.

Il est donc naturel de supposer que le rayonnement possède une structure discontinue comme la matière. Peut-être même existe-t-il une connexion profonde entre la matière et le rayonnement, la constitution atomique de l'une étant une conséquence de la structure discontinue de l'autre. Il ne reste plus qu'à abandonner l'hypothèse de l'éther comme une hypothèse inutile et vieillie [*ein über-*

(1) EINSTEIN, *Berichte der deutsch. phys. Ges.*, 1909, p. 482.

wunderer Standpunkt (Einstein)]. Voici l'argument le plus sérieux apporté par Einstein :

Considérons une enceinte parfaitement réfléchissante contenant du rayonnement en équilibre. Une portion dS de la paroi est soumise à la poussée de la pression de radiation, mais cette poussée n'est pas constante. Elle subit des variations irrégulières que la formule de Planck permet de calculer. Chaque fréquence contribue pour son propre compte au phénomène. On trouve finalement que le carré moyen des fluctuations de la poussée subie par le miroir pendant le temps dt a pour valeur

$$\overline{\Delta_2} = \frac{dt}{c} \int \left(\frac{c^2 u_\nu^2}{8\pi\nu^2} + h\nu u_\nu \right) d\nu dS.$$

Cette expression se présente comme une somme de deux termes indépendants.

Le premier s'explique par les interférences des divers trains d'ondes de même fréquence ν , et peut se calculer aisément dans le cas du parallélépipède de Jeans. Il existerait seul, si la loi de Rayleigh était vraie.

Le second est prépondérant lorsque ν est assez grand pour que la formule de Wien s'applique. Il exprime que les impulsions irrégulières que reçoit le miroir sont les mêmes que si le rayonnement était constitué par des éléments d'énergie de peu d'étendue et de grandeur $h\nu$ qui se propageraient et se réfléchiraient indépendamment les uns des autres. Tout se passe donc bien comme si les quanta de lumière avaient une existence réelle.

D'autres arguments sont tirés de la production des rayons cathodiques secondaires par les rayons de Röntgen : il apparaît en un instant donné en certains points de la matière soumise aux rayons de Röntgen une quantité d'énergie finie (la force vive d'un corpuscule), comme si le phénomène élémentaire d'émission était dirigé et si la propagation ne se faisait pas par ondes sphériques.

Enfin, la théorie des quanta de lumière a permis à Einstein d'interpréter l'effet photoélectrique, ou émission de corpuscules cathodiques par les métaux sous l'influence de la lumière, et même de découvrir une loi qui s'est trouvée vérifiée plus tard dans certains cas : lorsqu'un métal est exposé à la lumière, il subit en quelque sorte un bombardement de quanta. M. Einstein suppose que chacun des éléments d'énergie se communique tout entier à un électron, qui acquiert à l'intérieur du métal une force vive $h\nu$, ν étant la fréquence des ondes incidentes. Si nous appelons $\mathfrak{C}$ le travail de cohésion qu'effectue l'électron pour sortir du métal et ϖ son énergie cinétique lorsqu'il l'a quitté, on a

$$h\nu = \varpi + \mathfrak{C}.$$

Les électrons s'éloigneront du métal, emportant leur charge négative, et lui laissant un excès d'électricité positive, jusqu'à ce que le champ électrique ainsi créé soit capable de les arrêter. Soient V le potentiel du métal lorsque l'équilibre final est établi, e la charge d'un électron, on a

$$\varpi = Ve, \quad V = \frac{h\nu}{e} - \frac{\mathfrak{C}}{e}.$$

Si $\mathfrak{C}$ est constant, V est une fonction linéaire de ν . C'est ce qu'a trouvé Ladenburg ⁽¹⁾ pour le platine.

D'ailleurs, en posant

$$h = 6,4 \cdot 10^{-27}, \quad \nu = 15 \cdot 10^{15} \quad (\lambda = 0,2 \mu),$$

on trouve

$$V + \frac{\mathfrak{C}}{e} = 6,3 \text{ volts.}$$

Les potentiels observés par Ladenburg sont bien de cet ordre, par exemple de 1,86 volt pour $\lambda = 0^{\mu},201$.

(1) *Phys. Zeitschr.*, t. VIII, 1907, p. 590; t. IX, 1908, p. 821.

Objections. — Évidemment, la plus grosse difficulté de la théorie des quanta de lumière est d'expliquer les phénomènes classiques de l'optique ondulatoire, interférences, diffraction, surtout les interférences à grande différence de marche. On pourrait s'en tirer en donnant aux quanta une structure complexe et les supposant reliés les uns aux autres (Stark), mais la théorie perdrait sa simplicité primitive. D'autre part, nous avons de fortes raisons de ne pas renoncer aux théories optiques et électromagnétiques classiques, qui rendent compte d'une façon très cohérente d'un nombre énorme de faits, et justement de ceux qui restent inexplicables dans la théorie d'Einstein. D'ailleurs, les arguments apportés par Einstein ont moins de valeur qu'il semble au premier abord. En effet :

1° Les impulsions reçues par un miroir matériel, même supposé parfait, ne nous renseignent en rien sur la constitution du rayonnement, tant que nous ignorons quelles sont les *actions mutuelles élémentaires* entre la matière et l'éther, dont nous ne connaissons que les valeurs moyennes (1). On retrouve exactement l'expression obtenue par Einstein pour les fluctuations des impulsions reçues par le miroir, en admettant que le rayonnement libre a une structure continue, mais que les échanges d'énergie entre la matière et l'éther sont discontinus et se font par quanta. D'ailleurs le miroir parfait n'est qu'une abstraction, dont il faut user avec beaucoup de prudence. On sait que déjà la lumière violette n'est plus réfléchie que très partiellement par les métaux.

2° M. Sommerfeld (2) a montré récemment que lorsque la vitesse d'un électron varie très rapidement, les ondes d'accélération que prévoit la théorie de Lorentz ne sont

(1) PLANCK, *Phys. Zeitschr.*, t. X, 1909, p. 825.

(2) SOMMERFELD, *Sitzber. der k. Bayer. Akad.*, 1911.

plus sphériques, mais se concentrent en certaines directions privilégiées. Ainsi, lorsqu'un corpuscule cathodique est arrêté par une anticathode, les rayons de Röntgen qu'il émet dans l'espace forment un faisceau conique centré sur la direction de la vitesse du corpuscule, d'autant plus étroit et plus rapproché de son axe que la vitesse initiale est plus grande. Le phénomène élémentaire est donc *dirigé*, comme le veut M. Einstein, et la théorie classique explique certains faits pour lesquels l'hypothèse des éléments d'énergie a été imaginée.

On est donc conduit tout naturellement à n'introduire la discontinuité que dans les transformations de l'énergie et non dans sa structure même.

12. **Théorie des éléments d'action.** — La constante universelle de la formule de Planck $h = \frac{\epsilon}{\nu} = \epsilon \theta$ (θ étant la période) a les mêmes dimensions qu'une énergie multipliée par un temps, c'est-à-dire d'une *action*, au sens du principe de moindre action. La théorie de Planck peut donc être caractérisée par l'existence d'une unité invariable d'action

$$h = 6,4 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

Il est vrai que l'action nous semble actuellement une grandeur abstraite dont le sens physique est difficile à imaginer, mais sa signification profonde semble résulter du principe de relativité : en effet, lorsque deux groupes d'observateurs, en mouvement l'un par rapport à l'autre, examinent un même système matériel, ils attribuent nécessairement des valeurs différentes à la plupart des grandeurs mécaniques et géométriques relatives à la même portion de matière : aux longueurs, aux masses, à l'énergie ; mais ils évaluent de la même façon l'action, qui est un *invariant* du groupe de transformations de Lorentz.

On peut donc considérer l'hypothèse de Planck comme étant essentiellement une hypothèse d'action. Par une généralisation hardie, M. Sommerfeld l'a appliquée aux phénomènes non périodiques. Appelons T l'énergie cinétique, U l'énergie potentielle, et posons $H = T - U$.

L'action mise en jeu pendant une transformation, qui a lieu du temps t_0 au temps t_1 , a pour valeur

$$\int_{t_0}^{t_1} H dt.$$

Cela posé, voici comment s'exprime l'hypothèse de M. Sommerfeld :

Dans tout phénomène moléculaire élémentaire, l'action absorbée ou perdue par une molécule a une valeur parfaitement déterminée et égale à

$$(67) \quad A = \int_{t_0}^{t_1} H dt = \frac{h}{2\pi}.$$

Cet énoncé présente quelque obscurité. En effet, la définition même du phénomène moléculaire et de sa durée ne peut pas être faite rigoureusement. Tant qu'il ne s'agit pas de phénomènes très intenses et tout à fait exceptionnels, comme l'arrêt d'une particule cathodique, ou l'émission d'un électron et d'un rayon γ par la matière radioactive, le choix des limites t_0 et t_1 de l'intégrale est arbitraire, ou tout au moins très difficile.

Néanmoins, en superposant simplement l'équation (67) aux équations classiques, de manière à les compléter et à obtenir une donnée nouvelle, M. Sommerfeld a pu découvrir des relations numériques intéressantes entre la vitesse des rayons cathodiques et la pénétration des rayons de Röntgen produits par leur arrêt brusque, ou encore entre la pénétration des rayons β et des rayons γ qui les accompagnent.

Même si l'on met en doute la validité de l'équation (67),

l'hypothèse de Planck telle qu'elle a été énoncée page 98 s'interprète d'une façon raisonnable, en admettant que les échanges d'énergie se font par quanta, au moins dans le cas de phénomènes périodiques. Cette règle s'applique aux chocs entre oscillateurs et molécules, aussi bien qu'aux échanges d'énergie entre la matière et l'éther.

En effet, si l'on admet que les lois de la Mécanique sont valables pour les chocs entre résonateurs et molécules, et que l'émission du rayonnement se fait seule par quanta, on obtient la loi de distribution de l'énergie dans le spectre du corps noir, mais non pas la loi des chaleurs spécifiques d'Einstein. Pour retrouver celle-ci, il faudrait supposer que les échanges d'énergie entre résonateurs ne se font que par l'intermédiaire de l'éther, ce qui, aux basses températures du moins, est incompatible avec nos idées actuelles sur le rayonnement.

Si la discontinuité ne se produisait qu'au moment des chocs, les phénomènes de rayonnement étant continus, on retrouverait la formule de Planck et la loi d'Einstein, à condition que les résonateurs ne réagissent que sur des ondes ayant une fréquence très voisine de la leur propre. Mais il n'en est rien, l'effet Döppler seul suffit à produire des échanges d'énergie entre les diverses régions du spectre.

En effet, comme l'ont montré MM. Einstein et Hopf (*Ann. de Physique*, t. XXXIII, 1909, p. 1105), si l'on admet que les échanges entre les oscillateurs et l'éther sont continus, il suffit d'appliquer le théorème de l'équipartition à l'énergie de *translation* des résonateurs de Planck, pour retrouver la loi de Lord Rayleigh. Ce sont les mouvements irréguliers des résonateurs dans le champ du rayonnement qui déterminent, par suite de l'effet Döppler, la répartition de l'énergie dans le spectre.

Le pouvoir d'explication de l'hypothèse des échanges discontinus d'énergie est au moins égal à celui de la théorie des éléments d'énergie.

Elle permet, par exemple, de comprendre d'une façon plus intuitive et de compléter les hypothèses fondamentales de la théorie des phénomènes photo-électriques. M. Sommerfeld ⁽¹⁾ a appliqué l'équation (67) à ces phénomènes et a trouvé des lois qui diffèrent notablement de celles d'Einstein et qui mettent en évidence l'influence des propriétés sélectives du métal étudié. Les expériences de Wright et Millikan semblent vérifier ses prévisions.

13. Quelques relations numériques. — La théorie des quanta a reçu encore d'autres applications qui sont loin d'être rigoureuses, mais qui ont fait découvrir quelques résultats intéressants. C'est ainsi que Kammerlingh Onnes a expliqué qualitativement la variation de conductibilité des métaux aux très basses températures, en admettant que l'énergie cinétique de sélectrons libres varie, non pas proportionnellement à la température absolue, mais suivant une loi analogue à la formule de Planck.

Haber ⁽²⁾ a récemment essayé d'évaluer la chaleur de combinaison Q de deux éléments solides, Na et Cl par exemple, à l'aide de l'équation

$$Q = h(\Sigma \nu_{\text{NaCl}} - \Sigma \nu_{\text{Na}} - \Sigma \nu_{\text{Cl}}),$$

ν_{NaCl} étant une des périodes propres de vibration de la molécule NaCl, (évidemment, les périodes ultraviolettes ont une importance prépondérante). L'accord avec l'expérience est bon dans certains cas.

Enfin une remarque intéressante a été faite par M. Haas ⁽³⁾.

Considérons un atome formé, comme l'imagine Sir J.-J. Thomson, par une sphère d'électricité positive de densité

⁽¹⁾ *Phys. Zeitschr.*, t. XII, 1911, p. 1057.

⁽²⁾ *Berichte der deutsch. phys. Ges*, 1911, p. 1120.

⁽³⁾ *Jahrbuch der Radioaktivität*, t. VII, 1910, p. 261.

uniforme ρ , de rayon R et renfermant des électrons. Sous l'influence de l'attraction de la sphère et de leur répulsion mutuelle, ces électrons occupent certaines positions d'équilibre autour desquelles ils peuvent vibrer. Plaçons-nous dans le cas le plus simple où il n'existe dans l'atome qu'un seul électron, dont la position d'équilibre est évidemment au centre. Lorsque cet électron est à une distance $r < R$ du centre de l'atome, il est soumis à une force égale à

$$\frac{4}{3} \pi \rho e r,$$

e étant sa charge.

La fréquence de ses vibrations est

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\pi \rho e}{m}},$$

m étant sa masse.

Mais la charge totale de la sphère positive neutralise exactement la charge de l'électron, donc

$$\frac{4}{3} \pi \rho R^3 = e$$

et

$$\nu = \frac{2\pi}{e} \sqrt{\frac{1}{m R^3}}.$$

D'autre part, lorsque l'amplitude des vibrations est égale à R , c'est-à-dire lorsque l'électron est prêt à sortir de l'atome, son énergie a pour valeur

$$\epsilon = \frac{e^2}{2R}.$$

Faisons le quotient

$$(68) \quad \frac{\epsilon}{\nu} = \pi e \sqrt{m R}.$$

Toutes les grandeurs du second membre sont connues, au moins à peu près.

Prenons par exemple le cas des gaz monoatomiques ⁽¹⁾.

	R.	$\frac{e}{v}$
Hélium...	10^{-8}	$3,14 \times 4,69 \cdot 10^{-10} \sqrt{0,91 \cdot 10^{-27} 10^{-8}}$ $= 4,5 \cdot 10^{-27}.$
Argon....	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-27}.$
Mercure..	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-27}$

On retrouve des nombres voisins de $6,4 \cdot 10^{-27}$.

L'accord n'est pas parfait, mais il est néanmoins remarquable.

Si l'atome possède plus d'un électron, la théorie est plus compliquée. Dans le cas de deux électrons, on trouve pour la période fondamentale des vibrations la même fréquence

$$v = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m R^3}},$$

et pour le travail de séparation d'un électron la même valeur $\frac{e^2}{2R}$. Il est donc probable que, dans tous les cas, l'ordre de grandeur reste le même, mais il y a malheureusement des harmoniques supérieurs. M. Haas a cru trouver dans cette coïncidence l'explication de l'hypothèse de Planck : l'énergie d'un électron ne pourrait se communiquer à l'extérieur qu'à partir du moment où il sort de l'atome; et réciproquement, un atome ne pourrait emmagasiner d'énergie que lorsqu'il absorbe un électron. L'énergie des électrons intérieurs à l'atome ne compterait pas.

Les choses ne sont pas aussi simples.

D'abord le calcul de Haas n'explique pas en quoi les équations de la Mécanique et de l'Électrodynamique sont

⁽¹⁾ J'ai choisi les nombres donnés par M. Perrin (*Mouvement brownien et réalité moléculaire*, p. 66), corrigés d'après les données de Planck, pour permettre une comparaison exacte,

insuffisantes. De plus il ne s'applique qu'aux vibrations des électrons et non pas aux vibrations des atomes qui déterminent la courbe des chaleurs spécifiques. Enfin la théorie de Planck exige que l'atome puisse emmagasiner plusieurs éléments d'énergie; dans l'hypothèse de Haas au contraire, les conditions sont entièrement changées à chaque nouveau quantum absorbé ou émis.

Cependant, si dans la formule

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

on fait $\bar{E} = h\nu$, c'est-à-dire si l'on admet que l'énergie des oscillateurs est en moyenne $h\nu$, on trouve

$$\bar{E} = 0,69kT$$

et

$$\lambda T = \frac{cT}{\nu} = 2,1.$$

Par conséquent, lorsque les oscillateurs ont une énergie moyenne égale à un quantum, l'erreur de la loi d'équipartition n'est déjà plus que de 30 pour 100. De plus la figure 7 montre que la courbe de la fonction de Wien est déjà presque rectiligne à partir de $\lambda T = 2,1$. Il est donc certain que l'hypothèse de Planck n'est pas la seule qui conduise à une formule à peu près d'accord avec l'expérience. Ce n'est que la plus systématique.

Comme on l'a vu aux paragraphes 5 et 6 de ce Chapitre, la fonction $G\left(\frac{E}{\nu}\right)$ qui représente le coefficient de probabilité de l'état d'un oscillateur doit nécessairement présenter au voisinage de l'origine des discontinuités analogues à celles que suppose Planck. Mais ce sont les premiers points singuliers, en particulier $\frac{E}{\nu} = 0$ et $\frac{E}{\nu} = h$, qui déterminent entièrement l'allure des phénomènes mesurables par l'expérience.

Aussi M. Ehrenfest a-t-il essayé de substituer à l'hypothèse de Planck une hypothèse qui peut être rapprochée de celle de Haas. L'énergie d'un oscillateur ν ne pourrait prendre aucune valeur comprise entre 0 et $h\nu$. Pour $E > h\nu$ les lois de la Mécanique statistique seraient valables. D'autre part, toutes les chances qui seraient réparties uniformément entre 0 et $h\nu$, si la Mécanique classique s'appliquait au résonateur, se trouvent condensées au point $E = 0$.

On obtient ainsi

$$u_\nu = \alpha \nu^3 \frac{1 + \frac{kT}{h\nu}}{1 + \frac{h\nu}{kT} e^{\frac{h\nu}{kT}}},$$

et lorsque ν est grand

$$u_\nu = A \nu^2 T e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Or, cette formule avait été déjà proposée par Lord Rayleigh (à titre empirique), et, en fait, elle est contraire à l'expérience (Rubens et Kurlbaum).

DEUXIÈME PARTIE.

Rayonnement des flammes et des vapeurs métalliques.

CHAPITRE I.

RAYONNEMENT PUREMENT THERMIQUE ET LUMINESCENCE.

1. **Historique.** — Tandis que le rayonnement du corps noir ne participe que des propriétés les plus générales de la matière, les spectres émis par les gaz et par certaines substances diluées (solutions liquides et solides) traduisent les propriétés individuelles des molécules ou des

centres lumineux. Ces spectres sont en général discontinus ⁽¹⁾, constitués par des raies très étroites, et leur structure est souvent extraordinairement compliquée (raies satellites, spectres et bandes).

Ils dépendent non seulement de la nature des gaz, mais encore de leur mode d'excitation. On sait, par exemple, que la plupart des éléments possèdent un spectre de raies et un spectre de bandes qui apparaissent dans des conditions différentes; l'hydrogène, même, semble posséder deux spectres de raies ⁽²⁾. Rappelons également la complication et la variété énormes des spectres observés par Wood dans les vapeurs de sodium, d'iode, etc. ⁽³⁾. Enfin, les raies d'un même spectre, d'une même série, n'apparaissent pas toutes en même temps. Les unes se trouvent dans les flammes à une température peu élevée, les autres dans l'arc, dans l'étincelle ou dans les tubes de Geissler.

Les solides et les liquides purs ont au contraire des spectres simples, continus en général. Il semble donc exister une différence essentielle entre les propriétés optiques des gaz et celles des autres états de la matière : la discontinuité et la variabilité des spectres. Le rayonnement des gaz semble être de nature spéciale.

(1) Souvent les spectres de raies ou de bandes présentent un *fond* continu, mais le phénomène principal est discontinu. Le fond est généralement faible, et ne fait probablement que rendre manifeste l'irrégularité du phénomène d'émission et les perturbations au moment des chocs. Celles-ci transforment les trains d'ondes périodiques simples en spectres étendus représentés par des intégrales de Fourier. Lorsque les chocs sont très nombreux, les spectres paraissent entièrement continus, mais en diminuant la pression, on voit en général apparaître des bandes. Voir KAYSER, *Handbuch der Spektroskopie*, t. II, p. 283.

(2) Spectre du Soleil ou des tubes de Geissler et spectre de ζ Puppis (Pickering).

(3) WOOD, *Physical Optics*, Chap. XX, 1911.

Cependant on sait depuis longtemps que les molécules solides et liquides possèdent des périodes propres d'oscillation comme celles des gaz, et que leur spectre comprend des discontinuités. Mais comme les actions mutuelles entre molécules ont un rôle très important, leurs vibrations sont toujours troublées et un spectre continu intense vient se superposer au spectre propre des molécules.

Quoi qu'il en soit, les phénomènes paraissent infiniment plus variés et plus complexes dans les gaz. C'est ce qui a conduit certains physiciens à penser que les effets de luminescence y jouent un rôle essentiel, bien plus, que le rayonnement des gaz n'est jamais purement thermique.

Cette idée a été développée surtout par Pringsheim. On trouvera dans son Rapport au Congrès de Physique de 1900 ⁽¹⁾, un historique très complet de la question du rayonnement des gaz.

Il est donc inutile de le refaire ici. Nous nous bornerons à rappeler très brièvement quelques-uns des travaux les plus récents relatifs aux *flammes et aux gaz portés à de hautes températures*. Leur discussion plus détaillée trouvera sa place à propos de nos propres expériences.

I. Les fondateurs de la spectroscopie, *Kirchhoff* et *Bunsen*, ont toujours admis que le rayonnement des flammes et des gaz incandescents est purement thermique, et cette opinion a prévalu pendant longtemps; mais à la suite d'une série de recherches très importantes ⁽²⁾, M. *Pringsheim* a émis l'idée que la production des spectres de raies est toujours un phénomène de luminescence. Voici la conclusion de son Rapport de 1900 :

⁽¹⁾ T. II, p. 100.

⁽²⁾ PRINGSHEIM, *Wied. Ann.*, t. XLV, 1892, p. 428; t. XLIX, 1893, p. 347.

« Pour les températures atteintes jusqu'à présent dans nos expériences, aucun gaz n'émet de lui-même un *spectre de raies*. Cela n'a lieu que sous l'action de phénomènes particuliers (chimiques, électriques) » (1).

En particulier, dans les flammes et les vapeurs métalliques portées à une haute température, la luminescence est d'origine *chimique*. Lorsque les réactions chimiques s'arrêtent, les phénomènes lumineux cessent instantanément. Voici l'expérience essentielle sur laquelle s'appuie M. Pringsheim (2). On place un morceau de carbonate de sodium dans un tube de porcelaine non vernie. On remplit le tube d'un gaz réducteur pur, d'hydrogène par exemple, et l'on chauffe. Les raies D apparaissent dans les spectres d'absorption et d'émission. Si l'on fait brusquement passer le sel solide dans une région froide du tube, elles disparaissent instantanément avant que la vapeur saline ait eu raisonnablement le temps de se dissiper. Les phénomènes lumineux cessent donc dès que le solide est soustrait à l'action réductrice de l'hydrogène, c'est-à-dire *dès que les phénomènes chimiques ont cessé*. La lumière est donc due à la *réduction* des sels métalliques par la flamme. La même expérience peut se faire avec des sels d'autres métaux.

Les recherches de M. Pringsheim représentent un effort considérable et son opinion semble avoir prévalu.

Les auteurs des *Traité d'Optique* les plus importants qui aient paru en ces dernières années, Drude, (3), Lummer (4), Wood (5), adoptent entièrement les idées

(1) *Loc. cit.*, p. 127.

(2) *Loc. cit.* p. 122.

(3) DRUDE, *Lehrbuch der Optik*, 1906.

(4) LUMMER, t. II de MÜLLER-POUILLET, *Lehrbuch der Physik*, 1908-1909.

(5) WOOD, *Physical Optics*, 1911. Wood ne trouve que deux exceptions à la loi de Pringsheim, et ce sont des spectres de bandes,

de Pringsheim. Pourtant Kayser les combat dans son *Traité de Spectroscopie* (t. II p. 150).

II. M. *Fredenhagen*, qui, dans ces dernières années, s'est beaucoup occupé de la question, a présenté une théorie un peu différente, tout en maintenant l'hypothèse de la luminescence ⁽¹⁾. Son point de départ expérimental est le suivant : la flamme du chlore (chargé de vapeurs salines) dans l'hydrogène ne donne pas les raies des métaux alcalins. L'oxygène serait donc nécessaire à la production dans les flammes des spectres de raies qui seraient des spectres d'*oxydation*.

III. La théorie de la luminescence ne s'est pas répandue en France comme à l'étranger. En 1903, M. *Féry*, dans ses expériences de *renversement* de la raie D ⁽²⁾, admit sans discussion la validité de la loi de Kirchhoff et déduisit de ses mesures la température de certaines flammes, en particulier de la flamme du bec Bunsen qu'il évalua à 1872° C. La raie rouge du lithium donna un nombre analogue.

IV. Quelques années plus tard, en 1906, MM. Kurlbaum et Gunther Schulze ont fait paraître un *Mémoire Sur la température des flammes colorées par les sels métalliques* ⁽³⁾. La méthode expérimentale est celle de Féry. Ils trouvèrent que la température dépend essentiellement de la substance et de la raie étudiées; ils en conclurent qu'il y a luminescence.

En 1907, j'ai entrepris, sur le conseil de M. Langevin, la mesure des pouvoirs émissif et absorbant des flammes de bec Bunsen pour les rayons restants de la fluorine

⁽¹⁾ *Ann. der Phys.*, t. XX, 1906, p. 133.

⁽²⁾ FÉRY, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 909.

⁽³⁾ *Verh. der d. phys. Ges.*, t. VIII, 1906, p. 239.

($\lambda = 25^{\mu},5$). Ces expériences ont été le point de départ d'une série de recherches systématiques sur le rayonnement des flammes, qui vont être exposées ici, et qui m'ont permis de discuter avec précision la théorie de la luminescence.

A peu près à la même époque et d'une façon tout à fait indépendante, M. Rubens fit faire à son laboratoire des mesures du même genre dans la région des bandes d'émission et d'absorption de la vapeur d'eau et du gaz carbonique ($\lambda = 2^{\mu},6$ à $\lambda = 4^{\mu},6$). Ces mesures ont été effectuées par M. H. Schmidt qui détermina ensuite directement la température des flammes dont il avait étudié le rayonnement.

Avant d'exposer mes recherches et les conclusions qui en découlent, il est nécessaire de définir nettement ce qu'on entend par luminescence, et d'examiner les différents cas qui peuvent se présenter.

2. Définitions. — Notons d'abord un point essentiel qui ne semble pas toujours avoir été bien compris : la *luminescence est nécessairement un phénomène irréversible*. Le mot même a été inventé pour les cas où la loi de Kirchhoff, c'est-à-dire le théorème de la conservation de l'entropie, ne s'applique pas. Quelle que soit la complexité des équilibres chimiques ou physiques dont il est le siège, un système en équilibre ne peut rayonner que d'une façon purement thermique ⁽¹⁾.

(1) Il est évidemment nécessaire que l'équilibre soit complet, c'est-à-dire relatif à tous les facteurs d'action possibles. Les expériences sur la dissociation, par exemple, ne sont entièrement correctes que si les corps étudiés sont enfermés dans une enceinte opaque en équilibre thermique avec eux et s'ils sont soumis au rayonnement noir qui s'y établit. Cependant comme les effets photochimiques d'un rayonnement noir à 2000° C. sont encore très petits, certaines expériences faites dans des conditions incorrectes, comme

Pour qu'un effet de luminescence soit *possible*, il faut donc que les conditions d'équilibre thermodynamique ne soient pas réalisées. Deux cas peuvent alors se présenter :

1° Considérons en un point d'un système quelconque hors d'équilibre, d'un mélange gazeux par exemple, un volume très petit, mais renfermant un *grand* nombre de molécules. Supposons que la distribution des vitesses de translation entre les molécules ne s'écarte pas *notablement* de celle de Maxwell.

On peut alors définir la température du gaz au point considéré et la mesurer, si l'on possède des instruments suffisamment fins et précis. Mais rien ne prouve alors que les mouvements périodiques des atomes et des électrons à l'intérieur des molécules participent du même équilibre statistique. Il faudra donc faire des expériences particulières pour décider s'il y a rayonnement purement thermique ou luminescence.

On mesurera les coefficients d'émission et d'absorption du gaz au point considéré pour un rayonnement monochromatique de fréquence ν déterminée; si la loi de Kirchhoff est satisfaite, le rayonnement est purement thermique; au contraire, si le rapport $\frac{\epsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ est égal au pouvoir émissif I_ν d'un corps noir de température T' différente de la température T du gaz dans la région étudiée, il y a luminescence. Pour abréger j'appellerai T' la température d'émission du rayonnement ν au point considéré ⁽¹⁾.

celles de Haber, sur les équilibres dans les flammes, peuvent donner des résultats à peu près exacts.

De même les propriétés optiques, pouvoir absorbant et émissif, sont peu modifiées en général par la présence d'un rayonnement de température relativement basse. Mais il est bon de vérifier ce fait dans chaque cas particulier.

(¹) La température d'émission et la température thermodynamique du rayonnement, définie par la loi de Wien (p. 30),

On peut exprimer l'importance de la luminescence par la différence $T' - T$ qui est nulle lorsque le rayonnement est purement thermique. C'est la seule définition expérimentale qu'on en puisse donner avec quelque rigueur.

2° Mais il n'est pas toujours possible de définir la température en chaque point du gaz; par exemple, lorsque les mouvements des molécules gazeuses sont très tumultueux, ou bien présentent une organisation, une anisotropie notables, la notion de température perd toute signification nette. Ainsi la température d'une lame de platine placée dans un tube de Crookes dépend essentiellement de son orientation par rapport aux lignes du courant électrique.

Dans ce cas le rayonnement est nécessairement luminescent.

En réalité les expressions d'organisation moléculaire et de mouvement tumultueux n'ont qu'un sens relatif. La température n'a de signification précise que dans l'état d'équilibre statistique, correspondant au maximum d'entropie et de probabilité ⁽¹⁾. Entre les états hors d'équilibre, il n'y a plus que des différences de degré.

D'ailleurs, au point de vue de la théorie cinétique, les mouvements d'oscillation ont même valeur que les

sont absolument distinctes, sauf si la source est un corps noir dont le pouvoir absorbant est égal à l'unité. En général, la première est supérieure à la seconde, d'autant plus que le pouvoir absorbant est plus faible. Ainsi, dans une flamme sodée, la température d'émission est, comme on le verra, la même dans le jaune très intense et dans le rouge très faible, tandis que la température du rayonnement des raies D peut être de 1000° supérieure à celle du rayonnement rouge dans le spectre continu de la flamme, car elle ne dépend que de l'intensité de la lumière émise.

⁽¹⁾ Un système quelconque possède toujours une entropie, donnée par l'équation de Boltzmann $S = k \log P$ (p. 44), mais la relation $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ n'est valable que dans l'état d'équilibre thermodynamique.

translations. Dès qu'il y a luminescence, on peut définir deux ou plusieurs températures en chaque point. Laquelle est la vraie ? La question n'a pas de sens, et la réponse ne peut être dictée que par des raisons de commodité.

Néanmoins, la distinction qui a été faite ici permet, dans la pratique, de classer immédiatement certains phénomènes parmi les effets de luminescence. C'est ainsi qu'il est impossible d'attribuer une température à un faisceau de rayons canaux, car la répartition des vitesses des particules qui le constituent se fait autour d'une direction privilégiée. Leur rayonnement ne peut donc pas être un phénomène purement thermique. C'est ce que montre l'existence de l'effet Döppler.

Il en est probablement de même dans tous les cas de décharges électriques aux basses pressions. Les vitesses des centres positifs et négatifs sont distribuées d'une façon anisotrope et leur énergie cinétique est supérieure à celle des molécules neutres dans le gaz. La définition de la température est donc impossible et le rayonnement des tubes de Geissler est luminescent. C'est ce qu'ont vérifié les belles expériences de R. Ladenburg ⁽¹⁾.

Dans l'arc du mercure encore, M. Pérot a observé un effet Döppler dans la direction des lignes de courant ⁽²⁾; mais l'anisotropie des vitesses étant très faible, le cas est

⁽¹⁾ *Verh. der deutschen phys. Ges.*, t. XII, 1910, p. 550. M. Ladenburg observe le renversement des raies de l'hydrogène dans un tube rempli d'hydrogène sous une pression de 1^{mm},7, et parcouru par des décharges électriques. La source renversante est un second tube à hydrogène capillaire qui est parcouru par les mêmes décharges et qui fournit un spectre continu au voisinage de la raie rouge. On observe que le renversement ne se produit que sur les bords de la raie et pas au centre. Le rapport $\frac{E}{A}$ du pouvoir émissif au pouvoir absorbant n'y est donc pas constant; il y a luminescence.

⁽²⁾ PÉROT, *Bulletin de la Société de Physique*, 1910, p. 74.

moins net. D'ailleurs, plus la durée du libre parcours moyen des molécules est petite, plus on a de chances d'avoir affaire à des phénomènes purement thermiques, car les chocs entre molécules tendent à rétablir l'équilibre statistique. Les effets de luminescence seront d'autant moins faciles à observer que la pression sera plus forte et la température plus élevée.

A la limite, il est possible que certaines réactions chimiques ou certaine dépense d'énergie électrique soient nécessaires à la production de lumière, mais que la loi de Kirchhoff se trouve en même temps vérifiée. L'énergie étrangère n'interviendrait alors qu'*indirectement* dans le rayonnement, pour *créer des centres d'émission* qui se mettraient aussitôt en équilibre avec le milieu environnant et lui emprunteraient l'énergie qu'ils envoient dans l'espace. Ce sont des cas de ce genre que certains physiciens classent sous le nom de phénomènes d'*équilibre entre le rayonnement et la luminescence* ⁽¹⁾.

3. Principe des méthodes expérimentales. — *Première méthode.* — Si l'on fait abstraction des cas douteux et des difficultés pratiques, la distinction entre le rayonnement purement thermique et la luminescence est très simple. Quatre opérations seulement sont nécessaires :

- 1° Mesure de la température T du corps étudié;
- 2° Détermination de son pouvoir émissif $E_\nu \Delta\nu$ pour les radiations comprises entre les fréquences ν et $\nu + \Delta\nu$ ⁽²⁾;
- 3° Mesure de son pouvoir absorbant A_ν pour les mêmes radiations ;

(1) SCHMIDT, *Ann. d. Phys.*, t. XXIX, 1909, p. 1027. — Cf. PRINGSHEIM, *Rapp. au Congrès de Physique*, t. II, 1900. Comme on le verra, il ne semble pas que l'on connaisse actuellement un seul cas de ce genre.

(2) $\Delta\nu$ est nécessairement fini, mais peut en général être rendu très petit.

4° Étalonnage de l'appareil radiométrique à l'aide d'un corps noir de température connue.

Certaines précautions sont nécessaires pour que les expériences soient correctes :

1° En général, lorsqu'on veut déterminer le pouvoir émissif d'un corps quelconque, on place celui-ci derrière un écran mobile qu'on écarte au moment de faire la mesure. La déviation D que subit alors l'appareil radiométrique représente la différence entre l'énergie émise par le radiateur étudié, et celle qui est rayonnée et réfléchi par l'écran. Pour que cette dernière énergie soit bien déterminée, il est bon d'enfermer l'appareil radiométrique dans une enceinte noire isotherme *dont fait partie l'écran*. Il faut donc maintenir constante et connaître avec précision la température Θ_1 de celui-ci. D représente alors la différence des énergies émises par le corps étudié et par un corps noir de température Θ_1 .

2° Lorsqu'on mesure le pouvoir absorbant, il est absolument nécessaire d'avoir une source rayonnante extérieure *dont le spectre soit continu* dans l'intervalle $\Delta\nu$. Car, si l'absorption est sélective, la valeur de A_ν dépend essentiellement de la composition des radiations incidentes ⁽¹⁾ dans l'intervalle $\Delta\nu$.

Lorsque ces deux conditions importantes sont réalisées, le rapport $\frac{D}{A_\nu}$ est égal à la déviation Δ que subirait l'appareil radiométrique sous l'influence des rayons de fréquence ν émis par un corps noir, de température T' . T' est la température d'émission du rayonnement étudié. Soit, d'autre part, δ la déviation observée pendant l'éta-

(1) Les expériences de M. Gouy sur l'absorption des flammes pour les radiations émises par une flamme identique ne peuvent pas servir à déterminer leur température (Voir plus bas p. 138) le cas des rayons restants.

lonnage avec un corps noir de température connue Θ . Si $\delta = \Delta$ on a immédiatement $T' = \Theta$. Ce serait le procédé d'étalonnage le plus précis; mais il n'est pas toujours praticable surtout si T' est très élevé. Dans ce cas on calcule T' à l'aide de la formule de Planck.

On a

$$\frac{1}{\frac{\beta}{e^{\frac{T}{\delta}} - 1}} - \frac{1}{\frac{\beta}{e^{\frac{\Theta}{\delta}} - 1}} = C\Delta,$$

C étant une constante,

$$\beta = \frac{hc}{k} = \frac{hc}{k\lambda} = \frac{x}{\lambda} \quad (x = 1,45).$$

On a également

$$\frac{1}{\frac{\beta}{e^{\frac{\Theta}{\delta}} - 1}} - \frac{1}{\frac{\beta}{e^{\frac{\Theta_1}{\delta}} - 1}} = C\delta,$$

d'où

$$(1) \quad \frac{1}{\frac{\beta}{e^{\frac{T}{\delta}} - 1}} = \frac{1}{\frac{\beta}{e^{\frac{\Theta}{\delta}} - 1}} \frac{\Delta}{\delta} - \frac{1}{\frac{\beta}{e^{\frac{\Theta_1}{\delta}} - 1}} \frac{\Delta - \delta}{\delta}.$$

Deuxième méthode. — Souvent il est impossible de mesurer effectivement la température en chaque point du gaz, par exemple lorsqu'elle est trop élevée ($> 2000^\circ$), ou lorsque sa distribution dans l'espace est trop fine par rapport aux dimensions de nos instruments.

En général on peut s'en tirer par une *méthode indirecte* : on mesure la température d'émission de plusieurs raies ou bandes au point considéré. Il faut, autant que possible, que ces raies ou bandes appartiennent à des corps différents dont les réactions chimiques ou électriques soient dissemblables. Si les températures d'émission sont toutes égales, le rayonnement est purement thermique; sinon il y a luminescence. Cette méthode est très importante, car les mesures d'émission et d'absorption sont

souvent plus précises et plus commodes que la mesure directe de la température. C'est celle qu'a employée M. Ladenburg; c'est à elle aussi que je dois mes résultats les plus nets. Cependant elle n'est applicable que si l'on peut isoler le rayonnement d'une région assez petite pour que la température y soit bien déterminée. Lorsque cette condition n'est pas réalisée, on peut être amené à commettre des erreurs. C'est ce que montrera la discussion de certaines expériences de MM. Kurlbaum et G. Schulze.

Lorsque ces deux méthodes conduisent à des résultats douteux, il est bon d'étudier de près les conditions physico-chimiques des phénomènes observés; mais, jusqu'à ces dernières années, on a toujours abordé le problème par cette voie détournée et obscure. C'est ce qui explique la confusion extraordinaire et le vague des théories proposées.

CHAPITRE II.

ÉMISSION ET ABSORPTION DES RAYONS RESTANTS PAR LA FLAMME DU BEC BUNSEN.

1. Constitution de la flamme du bec Bunsen. — Avant de décrire les mesures d'absorption et d'émission et pour en préciser le sens, il est nécessaire de rappeler brièvement ce que nous savons de la constitution des flammes de bec Bunsen et des réactions chimiques qui s'y passent ⁽¹⁾. Lorsque l'admission d'air est suffisante, la flamme est une masse de gaz incandescents entourée de tous côtés par une zone assez mince qui est la région de combustion proprement dite.

⁽¹⁾ Voir un travail de HABER et RICHARDT, *Zeitsch. f. anorg. Chemie*, t. XXXVIII, 1904, p. 5, ainsi que le Livre de F. HABER, *Thermodynamik technischer Gasreaktionen* (Berlin et Munich, 1905), dont je me suis inspiré.

A la sortie AB (fig. 10) d'un brûleur Bunsen, se produit l'explosion du mélange de gaz et d'air. Cette explosion est localisée au cône bleu verdâtre intérieur, ABC, qui émet le spectre de Swan ou spectre du carbone.

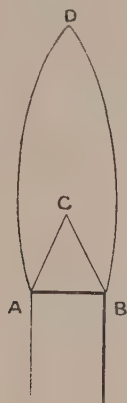


Fig. 10.

Nous étudierons au Chapitre VI le rayonnement de cette partie de la flamme et les phénomènes qui accompagnent la réaction chimique. Notons dès à présent que le cône bleu est comparable à un doigt de gant extrêmement mince, dont l'épaisseur est inférieure à $\frac{1}{10}$ de millimètre.

L'explosion produit un mélange de CO , CO_2 , H_2 , H_2O en équilibre chimique (dilué dans un excès d'azote), qui constitue tout l'intérieur de la flamme et qui vient brûler à l'air libre dans le cône extérieur ADB. L'analyse n'a jamais révélé d'oxygène dans la partie médiane située entre les deux cônes.

Haber a démontré un fait très remarquable : l'explosion, qui dure un temps très court, aboutit exactement à l'état d'équilibre chimique qui correspond à la température du mélange gazeux. Mais cet équilibre, une fois réalisé, *ne se déplace plus sensiblement* lorsque les gaz se

refroidissent en s'élevant dans la flamme. Il ne se produit donc *aucune réaction chimique* entre le cône bleu et le cône extérieur de combustion.

La forme de ce dernier est déterminée par la vitesse d'arrivée du mélange combustible sortant de la flamme et la vitesse du courant d'air qui vient à sa rencontre pour le brûler. Les réactions chimiques y sont moins intenses que dans le cône bleu : c'est une combustion et non pas une explosion. Son rayonnement est beaucoup plus faible

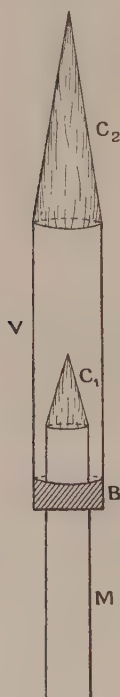


Fig. II.

et de nature différente. Enfin, il n'est pas limité d'une façon aussi nette,

Une expérience ingénieuse, due à Teclu ⁽¹⁾ d'une part, Smithells et Ingle ⁽²⁾ d'autre part, permet de séparer nettement ces trois parties de la flamme.

On prend un tube métallique M où pénètre un mélange d'air et de gaz d'éclairage et dont l'extrémité supérieure passe à travers un bouchon B; celui-ci supporte un verre de lampe ou un tube cylindrique quelconque V (*fig. 11*).

Lorsque le mélange combustible contient relativement peu d'air, le cône se forme en haut du tube V qui fonctionne comme un bec Bunsen de large diamètre. Si l'on fait croître peu à peu la proportion d'air, la vitesse de propagation de l'explosion augmente; à un moment donné, le cône bleu rentre à l'intérieur du cylindre de verre, descend lentement et vient se fixer en C, à l'extrémité du tube M, où il reste tant que la composition du mélange et la vitesse du courant gazeux sont convenablement réglées.

Pendant ce temps, le cône extérieur C₂ continue à brûler dans l'air à la sortie du tube de verre. Celui-ci est rempli entièrement d'un mélange de gaz à l'eau en équilibre chimique. Le cône bleu est toujours parfaitement limité et entouré d'une auréole peu lumineuse.

Dans mes expériences, je me suis servi d'un bec Meker de grandes dimensions, dont l'orifice était un rectangle de $3 \times 5 \text{ cm}^2$ divisé en un grand nombre de petites ouvertures carrées par un cloisonnement de nickel. Au-dessus de chacune de ces ouvertures, se forme un petit cône bleu dont la hauteur est environ de 1^{mm}. Puis toutes les flammes se réunissent en une seule flamme limitée par un cône extérieur.

Les paragraphes suivants sont consacrés uniquement au rayonnement de la région médiane et de la zone externe de combustion.

⁽¹⁾ TECLU, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLIV, 1891, p. 246.

⁽²⁾ SMITHELLS et INGLE, t. LXI, 1892, p. 204.

contrôlé le fait avant chaque série de mesures, en plaçant sur le trajet des rayons une lame transparente de fluorine, qui laisse passer tout l'infrarouge ordinaire. Le pouvoir absorbant de cette lame pour tous les rayons obtenus était d'au moins 98 pour 100.

Le montage est représenté sur la figure 12.

Le rayonnement d'une source S traverse la flamme f , passe par un trou de $2^{\text{cm}},4$ de diamètre percé dans l'écran E_3 à doubles parois, maintenu à une température constante au moyen d'un courant d'eau froide, puis va se réfléchir sur les surfaces de fluorine F_1 , F_2 . Le miroir concave M à surface argentée le concentre, après une dernière réflexion en F_3 , sur la soudure d'un microradiomètre R très sensible, construit au laboratoire de M. Rubens ⁽¹⁾.

La sensibilité de l'appareil était de 25^{cm} de déviation sur une échelle à 2^{m} , pour une bougie à 1^{m} ; la période d'oscillation complète était de $15''$. Ces oscillations étaient presque amorties; on déterminait l'élongation maxima de l'image sur l'échelle, lorsqu'on déplaçait un des écrans mobiles et qu'on faisait brusquement arriver sur la soudure thermoélectrique le rayonnement à mesurer. Des expériences de contrôle ont montré que ces déviations étaient rigoureusement proportionnelles aux énergies. Il a suffi pour cela de mesurer l'angle dont tournait le cadre du microradiomètre, lorsqu'une même bougie était placée à différentes distances de l'appareil.

E_1 et E_2 sont des écrans mobiles en zinc, refroidis également par un courant d'eau et enduits de noir de fumée sur la face qui est tournée dans le sens des rayons lumineux ⁽²⁾. C est une cheminée qui conduit à l'extérieur

⁽¹⁾ On en trouvera la description dans le travail de Schmidt (*Ann. der Phys.*, t. XXIX, 1909, p. 100).

⁽²⁾ Le noir de fumée est transparent pour les rayons restants. Il vaudrait mieux prendre du noir de platine.

les gaz de la flamme; les trois surfaces de fluorine étaient des carrés de 10^{cm}, 8^{cm} et 3^{cm} de côté. Enfin, A est une grande caisse de bois noircie à l'intérieur, recouverte de papier d'étain et percée d'un trou juste assez grand (5^{cm} de côté) pour laisser passer les rayons. Elle contient des capsules remplies de chlorure de calcium, afin d'éliminer aussi complètement que possible la vapeur d'eau sur le chemin des rayons, entre la flamme et le microradiomètre.

La flamme du bec Méker, qui a été décrit, était très homogène et régulière. Les rayons émis par S passaient en moyenne à 2^{cm},5 au-dessus du cloisonnage.

La source extérieure du rayonnement a été, soit une lampe Nernst, soit plutôt le *chauffeur* en platine d'une lampe Nernst sans filament, qui donne un rayonnement notable et très constant pour une f. e. m. constante.

3. Résultats qualitatifs. — 1^o Les flammes du gaz d'éclairage ont un pouvoir émissif et absorbant considérable pour les rayons restants de la fluorine. Une flamme de 5^{cm} de long absorbe 18 pour 100 des rayons émis par une lampe Nernst. Dans des expériences préliminaires, en me servant d'une série de becs Méker donnant une flamme totale de 30^{cm} à 40^{cm} de long, j'ai observé des absorptions bien plus considérables (50 à 60 pour 100).

2^o Cette absorption et l'émission correspondante sont dues à la vapeur d'eau. Ce fait avait déjà été observé par MM. Rubens et Aschkinass. En introduisant de la vapeur d'eau bouillante dans le mélange gazeux alimentant le bec Méker, on peut doubler le pouvoir émissif de la flamme, tout en abaissant sa température. A mesure que le courant de vapeur devient plus rapide, l'émission augmente, atteint un maximum, pour décroître ensuite lorsque la flamme devient trop froide.

3^o L'absorption de la flamme pour le groupe des rayons

restants est sélective. Une flamme qui n'absorbe que 11 pour 100 des rayons restants émis par un corps solide, donnant un spectre continu, absorbe 28 pour 100 des rayons d'une autre flamme identique, qui n'émet que les rayons absorbables par la première. La bande d'absorption et d'émission de la vapeur d'eau dans le domaine spectral voisin de $25^{\mu},5$ a donc une structure discontinue et complexe, analogue à celle des bandes d'absorption du gaz carbonique et de la vapeur d'eau dans l'infrarouge ordinaire. Afin d'avoir une idée approchée de cette structure, j'ai comparé l'absorption par une lame de chlorure d'argent des rayons restants venant d'une lampe Nernst avec celle que subissent les rayons restants venant d'une flamme. M. Rubens a montré que la filtration à travers le chlorure d'argent ne laisse passer que les rayons de courtes longueurs d'onde, formant un groupe voisin de $23^{\mu},7$. La lame de chlorure d'argent que j'ai employée absorbait 46,6 pour 100 des rayons restants émis par la flamme et 42,5 pour 100 des rayons de la lampe Nernst, soit une différence de 4 pour 100. Cette différence nette, mais assez faible, nous permet de conclure que la bande discontinue d'émission de la vapeur d'eau dans la flamme s'étend probablement sur presque tout le domaine des rayons restants, mais avec un peu plus d'intensité vers les courtes longueurs d'onde.

4. Résultats quantitatifs. — Les mesures précises de l'absorption et de l'émission sont très délicates. En effet, d'une part, l'expérience a montré que la source S et l'écran E_1 réfléchissaient d'une manière diffuse une portion sensible du rayonnement de la flamme; d'autre part, l'émission des rayons de grande longueur d'onde croît très rapidement avec la température. Le moindre échauffement des corps placés sur le trajet des rayons (en particulier de l'écran E_1) se fait sentir. J'ai

éliminé autant que possible ces causes d'erreurs en refroidissant l'écran E_1 par un courant d'eau et en l'inclinant, ainsi que la lampe Nernst S , sur la direction des rayons. Cependant, pour avoir une précision suffisante, il a fallu mesurer l'énergie due à la réflexion diffuse et à l'échauffement des corps placés en arrière de la flamme et la faire intervenir dans les calculs. Une autre cause possible d'erreurs est l'absorption des rayons restants par la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère. Un raisonnement très simple montre qu'une telle absorption n'intervient pas lorsqu'elle est continue, mais peut fausser les résultats si elle est sélective. C'est pourquoi le trajet des rayons, de la flamme au microradiomètre, a été réduit au minimum (75^{cm}); de plus, la majeure partie de ce trajet se faisait à l'intérieur de la caisse A contenant une grande quantité de chlorure de calcium. L'atmosphère de cette caisse était bien desséchée, car l'hydratation du chlorure de calcium s'y faisait très lentement.

D'ailleurs, la constance des nombres obtenus pendant une longue série d'expériences a montré que cette dernière cause d'erreurs était négligeable.

La principale difficulté provenait du fait que l'absorption A par la flamme était relativement petite (13 à 15 pour 100), malgré les grandes dimensions du brûleur. Comme cette absorption s'évaluait par différence, il fallait que chaque mesure fût très précise.

L'expérience consiste à déterminer :

- 1° L'énergie δ_f émise par la flamme seule;
- 2° L'énergie δ_s de la lampe Nernst, la flamme étant éteinte;
- 3° L'énergie $\delta_1 = \delta_s (1 - A)$ rayonnée par la lampe Nernst et reçue par le microradiomètre, après avoir été partiellement absorbée par la flamme. Pour faire cette dernière mesure, on déplaçait l'écran E_1 , en laissant

levé l'écran E_2 . On peut opérer autrement : en soulevant E_1 et en supprimant E_2 , on obtient une déviation $\delta_2 = \delta_f + \delta_s (1 - A)$ qui permet de calculer A . Les deux méthodes donnent des résultats concordants.

Si l'on veut connaître A à $\frac{1}{100}$ près, il faut que les mesures de δ_s et δ_f soient exactes au $\frac{1}{500}$. Ceci est d'autant plus facile que les déviations sont plus grandes. La précision des lectures brutes a toujours été plus que suffisante. Chaque lecture se faisait au $\frac{1}{10}$ de millimètre, les déviations variant entre 150^{mm} et 250^{mm} ⁽¹⁾, et les différences entre plusieurs observations successives d'une même déviation (par exemple, au début et à la fin d'une série de mesure) ne différaient jamais de plus d'un demi-millimètre.

Malheureusement les corrections qu'il a fallu apporter aux données brutes de l'expérience ont atteint 2 et même 3 pour 100. Elles provinrent surtout du pouvoir réflecteur ou diffusif et de l'échauffement des corps placés en arrière de la flamme (écrans, lampe Nernst, etc.).

La mesure des termes correctifs a été difficile; elle a fait l'objet de longues recherches qui ont permis d'évaluer ces termes avec une exactitude suffisante, si bien que l'erreur finale sur la valeur de A et du rapport $\frac{E}{A}$ ne dépasse probablement pas 2 pour 100.

Voici à titre d'exemples les données de deux séries d'expériences ⁽²⁾.

(1) Les tangentes ont toujours été ramenées aux angles.

(2) Faites à plusieurs jours d'intervalle.

	Expériences	
	I.	II.
1° Pouvoir émissif de la flamme seule δ_f ...	^{mm} 165,0	^{mm} 169,0
2° Pouvoir émissif de la lampe Nernst seule δ_s .	179,8	243,6
3° $\delta_1 = \delta_s(1 - A)$. Résultat	brut 151,6 corrigé (1).... 155,3	206,0 209,5
Pouvoir absorbant de la flamme A (pour 100).		
$\frac{\delta_f}{A}$	1200	1230

Les résultats définitifs se trouvent dans le Tableau suivant :

Tableau I.			
Emission de la flamme en millimètres de l'échelle.	Absorption en pour 100.	Rapport : $\frac{\text{émission}}{\text{absorption}} = \Delta$.	Épaisseur de flamme traversée.
164,9.....	13,6	1210	3
165,0.....	13,9	1190	3
169,0.....	13,75	1230	3
165,6.....	13,6	1215	3
161,1.....	13,1	1230	3
221,3.....	18,9	1170	5
221,0.....	18,4	1200	5
221,8.....	18,2	1215	5
221,7.....	17,6	1250	5
221,3.....	18,7	1180	5
Moyenne.....		1210	
Erreur possible.....		2 pour 100	

La troisième colonne donne en millimètres de l'échelle la déviation Δ que subirait le microradiomètre sous l'influence d'un corps noir, dont la température serait égale à la température d'émission T' des rayons, et qu'on aurait mis à la place de la flamme, devant le trou percé dans l'écran E_3 .

(1) Pour plus de netteté, on a fait porter toutes les corrections sur un seul nombre.

5. **Étalonnage du microradiomètre.** — Si l'on veut déduire cette température de la connaissance de Δ , il est nécessaire d'étalonner l'appareil au moyen d'un corps noir de température connue. Comme les dimensions de l'ouverture placée devant la flamme étaient notables (2^{cm},5 de côté) et comme la longueur d'onde des rayons restants de la fluorine est très considérable, il a fallu construire un appareil de grande dimension, et il a été impossible d'utiliser le chauffage électrique qui permet d'atteindre des températures élevées. Je me suis contenté de faire l'étalonnage à l'aide d'un corps noir qu'on pouvait chauffer jusqu'à 200° C. Cet appareil, analogue à l'un des modèles de Lummer et Pringsheim, était constitué par un grand cylindre de laiton à doubles parois (*fig. 13*).

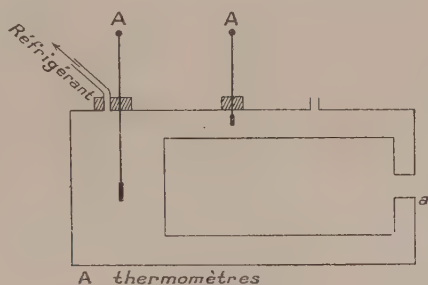


Fig. 13.

Le cylindre intérieur avait un diamètre de 15^{cm} et une profondeur de 20^{cm}. Il était maintenu à une température constante par la vapeur d'un liquide bouillant, circulant librement entre les deux parois. L'appareil était muni d'un réfrigérant à reflux. Deux thermomètres A permettaient de vérifier la constance de la température.

Pour faire les mesures, on met ce corps noir à la place de la flamme *f* (*fig. 12*), de façon que l'ouverture *a*, de 3^{cm} de diamètre, se trouve exactement devant le trou percé dans l'écran *E*₃. Comme les températures 100° à 200° ne sont

pas très élevées, il faut tenir compte de la température des écrans E_2 et E_3 ainsi que de celle du microradiomètre. J'ai toujours réglé l'intensité du courant d'eau qui traversait E_2 et E_3 jusqu'à ce que leur température soit égale à celle d'un thermomètre placé dans la caisse A, à côté de l'appareil.

Dans ces conditions, les déviations étaient tout à fait constantes. Ainsi, lorsque le liquide chauffant était de l'eau distillée, bouillant à $100^{\circ},1$, tandis que le microradiomètre et les écrans E_2 et E_3 étaient à $16^{\circ},2$, la déviation était de $47^{\text{mm}},3$; cinq déterminations successives différant entre elles de moins de $0^{\text{mm}},2$.

Les mesures faites avec de l'eau bouillante ont donc donné des résultats très précis. Je les ai complétées ensuite à l'aide du même corps noir chauffé à 163° et à 180° (aniline bouillante). Malheureusement, un accident survenu pendant ces expériences m'a forcé à toucher au montage des appareils, qui s'est trouvé légèrement modifié, si bien qu'il a fallu refaire une mesure avec le corps noir à 100° . La nouvelle déviation n'a pas été identique à la première, mais ces expériences ont montré que la formule de Planck se vérifie rigoureusement pour les rayons restants de la fluorine entre 13° C. et 180° C. C'est ce que montre le Tableau suivant :

Tableau II.

Température du corps noir.	Température du micro- radiomètre et de l'écran.	Déviati on observée.	Déviati on calculée Planck.
100°	$13,5$	$54,4$	$54,4$
163	$13,5$	$98,3$	$98,0$
180	$16,0$	$108,0$	$108,3$

Le premier nombre $54,4$ a servi à calculer la constante

de l'appareil. Comme on le voit, l'accord est excellent : les nombres observés et calculés coïncident à 0,3 pour 100 de leur valeur. Si l'on rapproche ce résultat de ceux de MM. Rubens et Kurlbaum, il semble légitime d'admettre la validité de la formule de Planck et d'en faire une extrapolation jusqu'à la température T' d'émission des rayons restants par la flamme.

6. Température de la flamme. — Les éléments du calcul sont les suivants :

1° En substituant un corps noir de $100^{\circ},1$ à un corps noir à $16^{\circ},2$ on obtient une déviation du microradiomètre

$$\delta = 47^{\text{mm}},3.$$

2° En substituant au corps noir à $16^{\circ},2$ un corps noir dont la température est T' , on obtient une déviation

$$\Delta = 1210^{\text{mm}} \quad (\text{moyenne du Tableau I}).$$

La formule (1) (p. 131) donne, en posant

$$\beta = \frac{\alpha}{\lambda} = \frac{1,46}{2,55} 10^{-3} = 5,72 \cdot 10^2 :$$

$$T' = (1760 + 273^{\circ}).$$

Calcul des erreurs. — L'incertitude provenant des mesures mêmes est probablement de 1 à 2 pour 100. D'autre part le coefficient α de la loi de Planck n'est pas connu avec une précision absolue, et cette loi même peut être inexacte. Les erreurs qui s'introduisent de ce fait sont inconnues. Cependant une erreur totale supérieure à 3 ou 4 pour 100 est improbable.

D'après la formule de Planck, on a

$$\Delta = K \left(\frac{1}{\frac{\beta}{e^{T'} - 1}} - \epsilon \right),$$

ε étant la déviation qui serait produite par un corps noir à 16°. Cette dernière quantité est négligeable.

Si l'on fait sur Δ une erreur égale à $d\Delta$, l'erreur sur T' a pour valeur

$$(2) \quad dT' = \frac{d\Delta}{\Delta} \frac{\frac{\beta}{e^{\bar{T}}} - 1}{\frac{\beta}{e^{\bar{T}}}} \frac{T'^2}{\beta}.$$

En posant

$$\beta = 5,72 \cdot 10^2, \quad T' = 2000^\circ,$$

on trouve

$$dT' = 1,8 \cdot 10^3 \frac{d\Delta}{\Delta}.$$

Comme nous l'avons vu $\frac{d\Delta}{\Delta}$ est probablement égal ou inférieur à $\frac{1}{100}$. On a donc

$$dT' \leq 70^\circ.$$

La température moyenne d'émission des rayons restants par la flamme du bec Méker, fonctionnant dans des conditions normales, est donc de 1760°, à moins de 70° près.

Remarques. — L'émission des rayons restants de la fluorine par la flamme est très probablement un phénomène purement thermique. En effet les mêmes bandes d'émission et d'absorption s'observent déjà dans la vapeur d'eau à 100°, en dehors de toute réaction chimique; de plus, la vapeur d'eau se trouve en équilibre chimique à l'intérieur de la flamme. Enfin, M. Pringsheim lui-même excepte de sa théorie les spectres de bandes infrarouges. Il est donc vraisemblable que la température de 1760° représente la température moyenne de la flamme du bec Méker. Cependant, pour décider d'une façon rigoureuse si l'émission des rayons restants est un effet de luminescence ou un phénomène purement thermique, il faut mesurer la température de la flamme. C'est ce qu'a fait M. Schmidt; mais une comparaison entre ses nombres et ceux que j'ai obtenus est difficile à établir.

Pour ma part, j'ai employé la méthode indirecte exposée à la page 131. J'ai mesuré la température d'émission d'autres radiations, en particulier celle des raies et des bandes du spectre visible auxquelles s'applique la théorie de M. Pringsheim. J'ai pu ainsi aborder directement la question de la luminescence et obtenir des résultats d'une grande précision. Mais il est nécessaire, avant d'aborder ce point, de dire quelques mots du travail de M. Schmidt.

7. Les expériences de M. H. Schmidt comportent deux groupes de mesures :

1^o Détermination de la température de la flamme d'un bec Méker par une méthode thermométrique directe ;

2^o Mesure de la température d'émission des bandes infrarouges d'absorption du gaz carbonique par la même flamme.

I. La méthode thermométrique employée a été imaginée par Nernst et appliquée une première fois par un de ses élèves, Berkenbusch ⁽¹⁾. M. Schmidt l'a modifiée d'une façon notable. En voici le principe : on place dans la flamme un fil de platine où l'on fait passer un courant électrique.

Lorsque le fil n'est pas en équilibre thermique avec les gaz qui l'entourent, il leur fournit ou leur emprunte de la chaleur par convection. Mais, au moment où sa température est égale à celle de la flamme, les échanges par convection et conductibilité deviennent nuls ⁽²⁾, et l'énergie apportée par le courant électrique se dissipe en

⁽¹⁾ BERKENBUSCH, *Wied. Ann.*, t. LXVII, 1899, p. 649.

⁽²⁾ Les pertes par conductibilité dans le fil même sont négligeables.

entier par rayonnement. Donc, pour connaître la température de la flamme, il suffit de mesurer la température du fil de platine au moment où l'énergie électrique dépensée dans le fil est égale à l'énergie rayonnée.

Voici comment opère M. Schmidt :

1° Le fil de platine étant placé dans l'air, on l'échauffe par un courant électrique; on détermine sa température T en le visant au pyromètre optique ⁽¹⁾; en même temps on mesure en valeur absolue l'énergie E_1 qu'il rayonne par unité de longueur, à l'aide d'une pile thermo-électrique. Cette pile avait été préalablement étalonnée en valeur absolue à l'aide d'un corps noir de forme et de dimensions bien définies. Le corps noir était constitué par un tube de cuivre noirci, mis à la place du fil de platine et chauffé à 1000°.

Connaissant la constante de la loi de Stefan, le pouvoir émissif du noir de fumée, et les dimensions du tube, on peut calculer l'énergie qui correspond à une déviation donnée de la pile, et par suite connaître E_1 en valeur absolue. On trace alors la courbe

$$E_1 = f(T) ;$$

2° Le fil étant placé dans la flamme et parcouru par un courant électrique, on détermine sa température T comme dans la première série d'expériences. La mesure de sa résistance et de l'intensité du courant donne l'énergie électrique E_2 dépensée par unité de longueur:

On trace la courbe

$$E_2 = f(T).$$

(1) On peut déduire des indications du pyromètre la température vraie du fil, grâce aux travaux de Rubens et Hagen (*Wied. Ann.*, t. VIII, 1902, p. 432), et de Holborn et Henning (*Sitzber. der Berl. Akad.*, 1905, p. 311), qui ont mesuré le pouvoir réflecteur du platine aux diverses températures.

L'abscisse du point de rencontre des deux courbes est égale à la température de la flamme.

La valeur moyenne obtenue est de 1640° C.

II. Dans la deuxième Partie de son travail, M. Schmidt détermine la température d'émission des bandes d'absorption du gaz carbonique dans l'infrarouge ($\lambda = 3^{\mu}$ et $4^{\mu},4$).

La méthode est analogue à celle qui a été décrite plus haut.

La température obtenue est de 1670° , très voisine de celle qui a été obtenue directement.

M. Schmidt en conclut que *le rayonnement de la flamme est à très peu près un rayonnement purement thermique. Il se produit une espèce d'équilibre entre le rayonnement thermique et la luminescence.*

Les nombres publiés par M. Schmidt sont d'environ 100° inférieurs à ceux que j'ai obtenus. Cette différence est probablement due en grande partie à des erreurs d'expérience, peut-être aussi à la différence de constitution des mélanges gazeux qui alimentaient les brûleurs.

Enfin, les températures obtenues par M. Schmidt à l'aide de son thermomètre à fil de platine doivent subir une correction du fait que le platine n'obéit pas à la loi de Lambert.

Comme j'ai eu l'occasion de mesurer la variation avec l'incidence du pouvoir émissif du platine ⁽¹⁾, j'ai pu calculer la correction qu'il fallait apporter aux nombres de M. Schmidt et qui est de $+ 30^{\circ}$ environ.

(1) BAUER et MOULIN, *Sur la constante de la loi de Stefan* (Journ. de Phys., juin 1910).

CHAPITRE III.

ÉMISSION ET ABSORPTION DES RAIES ET BANDES MÉTALLIQUES
PAR LA FLAMME DU BEC BUNSEN.

1. L'émission des raies métalliques par les flammes colorées se fait dans des conditions absolument différentes de celle des rayons restants. Elle est due à une impureté très diluée qu'on introduit dans la flamme, et non pas à un des constituants essentiels du mélange gazeux qui y est en équilibre. Les énergies chimiques mises en jeu dans les chocs entre les atomes métalliques et les atomes d'oxygène, ou bien entre les molécules d'un sel et les molécules d'un gaz réducteur, n'ont certainement pas la même valeur que celles qui interviennent dans l'équilibre du gaz à l'eau. D'ailleurs les énergies chimiques diffèrent énormément d'un métal ou d'un sel à l'autre. De plus les centres d'émission ont des structures extrêmement variables. Ce sont d'une part des molécules d'eau, d'autre part des atomes ou des ions métalliques, des molécules salines même. Par conséquent si l'émission dans la flamme était un phénomène de luminescence chimique, on devrait s'attendre à trouver des températures d'émission très différentes pour les diverses raies et bandes qu'on peut étudier.

Une première expérience de contrôle était nécessaire. Comme le rayonnement de la flamme est modifié par la présence de sels métalliques, il est possible que sa température change en même temps d'une manière sensible. C'est pourquoi j'ai examiné si les pouvoirs émissif et absorbant de la flamme pour les rayons restants de la fluorine varient, au moment où elle se colore.

Un procédé dû à MM. Hemsalech et de Watteville ⁽¹⁾

(1) *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1907, p. 338.

permet d'introduire instantanément dans la flamme des vapeurs métalliques. Il consiste à faire passer le gaz d'éclairage (ou l'air), alimentant le bec Bunsen, dans un ballon où se trouvent deux électrodes métalliques, de sodium ou de potassium par exemple, entre lesquelles on fait jaillir des étincelles condensées. Le métal pulvérisé est entraîné par le gaz et vient colorer la flamme.

J'ai pu constater ainsi que l'émission varie de moins de $\frac{1}{500}$ de sa valeur, l'absorption de moins de $\frac{1}{100}$, au moment où la flamme devient lumineuse. On obtient un résultat analogue en plaçant simplement, sur le cloisonnage du bec Méker, des petits morceaux de KCl , NaCl , CaCl_2 , CaF_2 , etc. ⁽¹⁾, mais les mesures se font avec moins de précision.

Par conséquent, lorsqu'on rend la flamme lumineuse et conductrice de l'électricité, on ne fait varier d'une manière sensible ni son émission, ni son absorption, ni par suite sa température.

2. Méthode du renversement des raies. — On peut déterminer la température d'émission d'une raie par une méthode très simple et très élégante due à M. Féry et fondée sur le principe du renversement des raies. L'expérience se réduit alors à une seule mesure spectrophotométrique effectuée dans d'excellentes conditions.

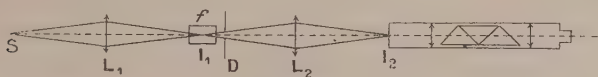


Fig. 14.

Le dispositif qui m'a servi est représenté sur la figure 14. La lentille L_1 ($f = 25\text{ cm}$), projette à l'intérieur de la flamme une image I_1 d'une source lumineuse S , dont on peut faire

(1) Les périodes propres de la molécule de CaF_2 ne sont donc probablement pas les mêmes à l'état gazeux et à l'état solide.

varier l'intensité. Une deuxième lentille L_2 projette l'image I_2 de la source et de la flamme sur la fente d'un spectroscopie. Un écran D placé derrière le brûleur permet de limiter le faisceau lumineux ⁽¹⁾.

Lorsque l'intensité de la source S est faible, on voit dans le spectroscopie la raie émise par la flamme se détacher en clair sur un spectre continu plus sombre. Lorsqu'on augmente l'éclat de la source, il arrive un moment où la raie disparaît, puis elle réapparaît en sombre sur un fond clair.

L'explication de ce phénomène est immédiate. Soit i_λ l'intensité spécifique des rayons qui proviennent de la source S et qui tombent sur la flamme après avoir traversé la lentille L_1 . Comme la source est continue, i_λ est constant dans une région assez étroite du spectre. Appelons d'autre part E_λ l'intensité spécifique du rayonnement de la flamme, et A_λ son pouvoir absorbant. Admettons, ce qui est en général conforme à la réalité, que E_λ et A_λ sont négligeables dès qu'on s'écarte de la raie considérée, dont la longueur d'onde est λ .

L'image de cette raie dans le spectroscopie a un éclat proportionnel à

$$(1) \quad H = i_\lambda (1 - A_\lambda) + E_\lambda = i_\lambda - A_\lambda (i_\lambda - I_\lambda),$$

en posant

$$I_\lambda = \frac{E_\lambda}{A_\lambda},$$

l'éclat des régions voisines du spectre sera sensiblement i_λ .

Si l'on a $i_\lambda < I_\lambda$, H est plus grand que i_λ et la raie apparaît en clair sur le fond continu.

Si $i_\lambda > I_\lambda$, on a $H < i_\lambda$, la raie est plus sombre que le reste du spectre.

Le renversement se produit quand $i_\lambda = I_\lambda$, c'est-à-dire

(1) Cet écran est souvent inutile.

lorsque la température d'émission du rayonnement étudié est égale à la température du rayonnement renversant. Cette température s'obtient immédiatement en comparant au spectrophotomètre l'éclat de l'image I_1 avec celui d'un corps noir de température connue.

Dans mes expériences j'ai préféré mesurer cette température par un procédé indirect mais plus rapide et aussi précis.

La source S était une lampe à incandescence à filament de charbon assez gros pour que son image I_2 soit plus large que l'ouverture de la fente du spectroscope (cette condition est tout à fait nécessaire). Je me suis assuré d'abord par des mesures au spectrophotomètre que la distribution de l'énergie dans le spectre *visible* du charbon incandescent est la même que dans le spectre d'un corps noir qui aurait le même éclat dans le rouge.

Ce point étant acquis, la température de l'image I_1 se détermine aisément à l'aide d'un pyromètre optique qu'on met à la place du spectroscope et qu'on pointe sur elle après avoir supprimé la lentille L_2 . Une seule précaution est nécessaire : c'est que le faisceau lumineux venant de la source soit diaphragmé par l'objectif du pyromètre. L'appareil qui a servi à ces expériences est un pyromètre optique de M. Féry. J'en ai refait moi-même l'étalonnage avec un corps noir dont la température était mesurée par application de la loi de Stefan à l'aide d'un pyromètre à radiation totale de Féry.

Sur le circuit de la lampe à incandescence se trouvait un ampèremètre. Avant et après chaque série d'expériences sur le renversement des raies, je déterminais la température correspondant aux diverses intensités de courant qui traversaient le filament.

Il suffisait de lire l'indication de l'ampèremètre au moment du renversement pour connaître immédiatement la température.

Comme le montre la formule (1) le renversement est d'autant plus net que le coefficient A_λ est plus grand pour la longueur d'onde considérée et plus faible pour les longueurs d'ondes voisines.

Il faut donc choisir une flamme de grandes dimensions et aussi chargée en sel que possible. L'expérience est facile pour la raie du sodium et la raie du lithium, beaucoup plus difficile pour les autres raies, impossible pour les bandes, du moins avec le spectroscope assez peu dispersif que j'avais à ma disposition (1).

Précision de la méthode. — Lorsque le renversement se fait d'une façon nette, pour les raies D par exemple, la sensibilité et la précision de la méthode sont extrêmement grandes.

En effet, on se trouve dans des conditions aussi bonnes que possible pour faire une mesure photométrique : les raies du spectre sont fines et se détachent nettement sur le fond continu.

Cependant après avoir fait un très grand nombre de mesures spectrophotométriques, je doute qu'elles comportent jamais une précision supérieure à 2 pour 100 environ.

Admettons donc qu'on ne puisse apercevoir que des différences d'éclat de cet ordre.

D'après la formule de Planck [cf. équat. (2), p. 146], l'incertitude dT sur la température qu'entraînerait une erreur relative $\frac{dI}{I}$ sur l'éclat est égale à

$$dT = \frac{dT}{I} \frac{e^{\frac{\beta}{T}} - 1}{\frac{\beta}{T}} \frac{T^2}{\beta} \quad \text{ou} \quad \beta = \frac{1,46}{\lambda}.$$

(1) Le pouvoir absorbant des flammes dans la région des bandes est très faible (Gouy, *Ann. Chim. Phys.*, t. XVIII, 1879, p. 5).

Pour la raie D

$$\lambda = 0,589.10^{-6}, \quad \beta = 2,5.10^4,$$

$$\frac{\frac{\beta}{e^{\frac{1}{T}}}-1}{\frac{\beta}{e^T}} \text{ est à peu près égal à l'unité lorsque } T = 2.10^3,$$

et l'on a

$$dT = \frac{dI}{I} \frac{T^2}{\beta}.$$

Pour la température de la flamme du bec Bunsen, voisine de 2000° absolus,

$$dT = \frac{dI}{I} \times 160,$$

si

$$\frac{dI}{I} = \frac{3}{100}, \quad dT = 5^\circ.$$

On voit que la précision de ces mesures est bien supérieure à celle des expériences sur les rayons restants. Elle reste à peu près la même dans tout le spectre visible.

En réalité les températures ne sont pas connues avec cette exactitude en valeur *absolue*, car les erreurs venant de l'étalonnage du pyromètre optique et de la lampe électrique viennent s'ajouter à celle qui a été calculée plus haut. L'incertitude peut atteindre une vingtaine de degrés. Mais la comparaison des températures de renversement des diverses raies du spectre peut se faire à 5° près. C'est là le point essentiel. D'ailleurs l'accord entre les diverses mesures faites avec une même raie a toujours été excellent ⁽¹⁾.

3. Température d'émission des raies D. — Les expériences les plus nombreuses et les plus précises ont été faites avec une flamme colorée par des sels de sodium,

(1) Lorsqu'on chauffe légèrement l'air qui alimente la flamme, on peut voir immédiatement le renversement cesser.

par le chlorure en général. Le brûleur était un bec Méker, le même qui avait servi aux expériences sur les rayons restants.

Une première expérience a consisté à déterminer la température *moyenne* de la flamme colorée par la méthode de Hemsalech et de Watteville. Cette mesure a donné pour la température d'émission de la raie D :

1760° C.....	flamme de 3 ^{cm} ,
1750° C.....	flamme de 5 ^{cm} .

La moyenne 1755° est presque identique au nombre 1760° obtenu pour les rayons restants. Une concordance aussi parfaite est probablement accidentelle. Cependant elle permet d'affirmer dès à présent que le rôle de la luminescence est très faible dans l'émission des raies D par la flamme.

Dans une deuxième série d'expériences, j'ai déterminé la température d'émission des raies D dans les différentes régions de la flamme. Pour la colorer en une région parfaitement limitée, on peut mettre un petit morceau de chlorure de sodium sur la grille du bec Méker au voisinage du point étudié ⁽¹⁾. Comme la flamme qui a servi à ces expériences était assez volumineuse (5^{cm} de long sur 3^{cm} de large) la zone colorée était bordée, en avant et en arrière, d'une région obscure protectrice. On élimine ainsi l'influence des bords qu'on peut étudier à part. Il faut, de plus, avoir un faisceau lumineux très mince pour que les expériences aient un sens. Avec le dispositif de la figure 14 le faisceau avait au maximum 1^{mm} de large dans la région colorée. Le brûleur était posé perpendicu-

(1) Il ne faut pas mettre le chlorure de sodium juste au-dessous des rayons lumineux : on obtiendrait des températures trop basses, car le sel solide refroidit la flamme ; il ne faut pas non plus le mettre trop loin, car le pouvoir absorbant devient trop faible. On trouve facilement la position la plus favorable.

lairement aux rayons lumineux, sur le chariot d'une machine à diviser qui permettait de le déplacer relativement au faisceau incident. La température a été déterminée ainsi en 23 points différents.

La courbe de la figure 15 représente la distribution des

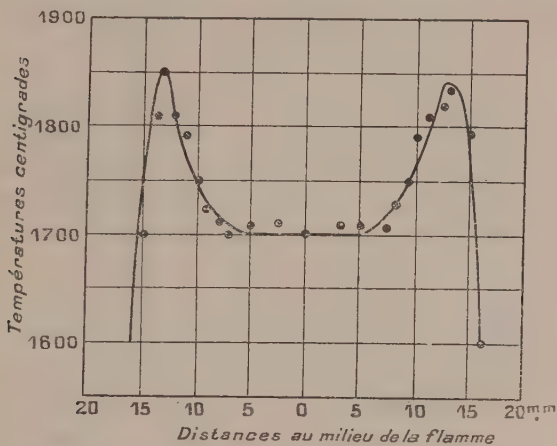


Fig. 15.

températures qu'on obtient ainsi à 8^{mm} au-dessus des cônes bleus. La température est maxima dans la région de combustion (cône extérieur) où elle atteint 1845°. Au centre de la flamme, elle est de 1700°; elle tombe très rapidement vers l'extérieur.

Il faut faire ici une remarque très importante : c'est qu'il existe, au centre du bec Méker employé ici, une région de 3^{cm} de long sur 1^{cm} de large où la température est rigoureusement constante.

A 15^{mm} au-dessus des cônes bleus, le maximum est le même; mais le minimum atteint 1660°. La figure 16 reproduit en traits pleins une courbe du même genre, que M. Schmidt a obtenue pour un bec analogue, par la méthode thermométrique que j'ai indiquée plus haut. Cette méthode est absolument indépendante des phénomènes

d'émission dans les gaz de la flamme. La courbe est relative à une section de la flamme située à 12^{mm} au-dessus du cloisonnement. La courbe pointillée représente le résultat des expériences relatives à la raie D pour des points situés à 15^{mm} au-dessus des cônes bleus.

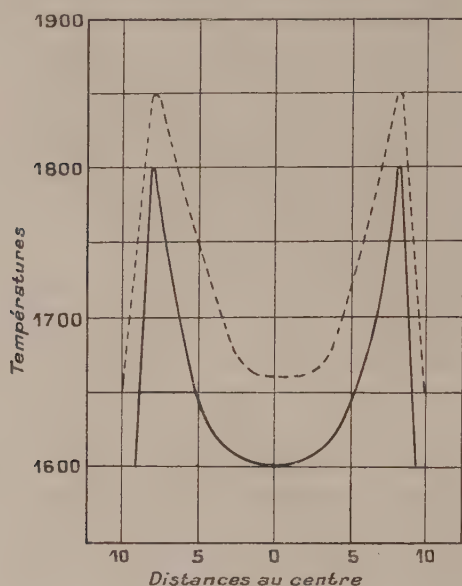


Fig. 16.

On voit que les deux courbes sont de forme identique, aux erreurs d'expérience près. Cependant celle de M. Schmidt est décalée par rapport à la mienne de 50° vers les basses températures.

Mais cette divergence se réduit à 20° ou 30°, lorsqu'on fait subir aux nombres de M. Schmidt la correction qui a été signalée à la page 149.

L'accord est donc aussi bon qu'on pouvait l'espérer, étant données les conditions assez différentes où se sont faites ces expériences.

Si l'on calcule la température moyenne de la flamme au moyen de la courbe de la figure 15, on trouve 1740° pour une flamme de 3^{cm} de long, alors que la mesure d'ensemble a donné 1760°, et 1725° au lieu de 1750° pour une flamme de 5^{cm}. La différence de 20° ou 25° est supérieure aux erreurs d'expérience. Nous pouvons en conclure que les parties les plus chaudes ont une influence prépondérante dans les mesures d'ensemble où toute la flamme est colorée. Ce fait n'a rien qui doive étonner, car le nombre de centres lumineux (et absorbants) présents dans le gaz croît certainement avec la température. On peut même prévoir que l'importance relative des régions chaudes variera avec la nature chimique de la substance colorante. A mesure que les sels métalliques seront plus difficiles à réduire, la température moyenne, donnée par une expérience d'ensemble, sera plus élevée, car la concentration des atomes métalliques (ou des ions) dans les parties les plus froides de la flamme sera de plus en plus faible.

Mais ceci nous amène à examiner le cas où l'on change la nature du sel qui colore la flamme.

4. Température d'émission de diverses raies et bandes métalliques. — I. MM. Kurlbaum et Gunther Schulze ont fait paraître, en 1906, un Mémoire sur la *température des flammes colorées par des sels métalliques* ⁽¹⁾.

La méthode employée est celle du renversement des raies qui a été utilisée ici. Mais, au lieu d'opérer en une région bien déterminée de la flamme, ils ont fait des expériences d'*ensemble*, portant sur une flamme de bec Bunsen ordinaire, qui présentait entre ses différents points des différences de températures de 150°; ils plaçaient simple-

(1) KURLBAUM et GUNTHER SCHULZE, *Verh. d. d. phys. Ges.*, t. VIII, 1906, p. 239.

ment devant une lampe Nernst un bec Bunsen, au-dessus duquel se trouvait une nacelle annulaire de platine, contenant un sel métallique. Les rayons de la lampe, qui avaient traversé différents points de la flamme, ainsi que la lumière émise par la flamme elle-même, étaient concentrés par une lentille sur la fente d'un spectroscopie.

Le pouvoir émissif de la lampe Nernst et la température correspondante du rayonnement avaient été déterminés par comparaison spectro-photométrique avec un corps noir.

Les conclusions de MM. Kurlbaum et Gunther Schulze sont les suivantes :

1° On obtient des températures différentes pour une même raie avec les différents sels d'un même métal.

2° On obtient des températures différentes pour les différentes raies étudiées. La température croît lorsque la longueur d'onde diminue.

3° Lorsqu'on introduit dans la flamme un mélange de sels, la température d'émission d'une raie donnée augmente en présence d'un sel dont les raies se renversent à une température supérieure.

Ces conclusions sont précisées par les deux Tableaux suivants :

Tableau IV.

Sel.	$\left. \begin{array}{c} \text{K Cl} \\ \text{raie rouge} \end{array} \right\}$	Li^2CO^3 .	Li Cl.	Na^2CO^3 .
$\lambda = 0^{\mu}$,	768.	671.	671.	589.
Températures.				
Bec Bunsen	1778°	1695°	1690°	1660°
Flamme d'hydrogène...	1915°	1859°	1844°	1872°
Sel.	Na Cl.	Tl Cl.	Rb Cl.	$\left. \begin{array}{c} \text{K Cl} \\ \text{raie violette.} \end{array} \right\}$
$\lambda = 0^{\mu}$,	589.	535.	421.	405.
Températures.				
Bec Bunsen	1718°	1751°	1812°	»
Flamme d'hydrogène...	»	1921°	1945°	1954°

Température de renversement de la raie du Li (bec Bunsen).

LiCl pur.	LiCl + NaCl.	LiCl + RbCl.	LiCl + KCl.
1687°	1721°	1738°	1749°

Comme j'avais à ma disposition un moyen simple et commode d'introduire une vapeur métallique en une région quelconque de la flamme, j'ai entrepris de refaire les expériences de MM. Kurlbaum et G. Schulze, mais en ayant soin, comme je l'avais fait pour le chlorure de sodium, d'isoler successivement le rayonnement des divers points de la flamme. Voici les résultats de mes expériences :

Le renversement de la raie D s'observe toujours avec la même facilité, que le sel introduit soit le chlorure, le sulfate ou le carbonate de sodium; il a donc été possible de refaire avec tous ces sels la série des mesures aboutissant à la courbe de la figure 15.

Les courbes obtenues ont toujours été absolument identiques, aux erreurs d'expérience près. Ces erreurs ne dépassent d'ailleurs jamais 10°. Une différence de 60° entre les diverses températures de renversement ne pouvait pas passer inaperçue.

Pour les autres raies, les expériences sont plus difficiles, si l'on veut opérer correctement. J'ai pu cependant renverser en une zone bien déterminée de la flamme située dans la région médiane, ainsi que sur le bord, dans l'enveloppe externe, toutes les raies qu'avaient étudiées les physiciens allemands, et quelques autres, dont voici la liste :

Sel.	λ .	Série.	Remarque.
K (chlorure).....	7668 et 7701	Principale n° 3	
Li (chlorure)....	6708	» n° 3	
Na (sels divers)...	5896 et 5890	» n° 3	
Ti (sulfate).....	5350	{ 2° série secondaire n° 3 .	

Sel.	λ .	Série.	Remarque.
Sr (chlorure).....	4607	Sans série	{ Expérience d'ensemble.
Cs (chlorure). . . .	4593 et 4555	Principale n° 4	
Indium (sulfure) .	4511	{ 2° série secon- daire n° 3	{ Photo- graphiée. Id.
Rb (chlorure)	4215 et 4201	Principale n° 4	
K (chlorure)	4047 et 4044	n° 4	

Il a fallu souvent mettre trois ou quatre morceaux du sel étudié à la suite l'un de l'autre sur le grillage du bec Méker qui m'a servi à ces expériences. Il a fallu même dans quelques cas faire traverser aux rayons deux bœcs identiques (10^{cm} de flamme), pour avoir un renversement net, dans des conditions convenables.

Pour les raies violettes du rubidium et du potassium, les observations oculaires sont difficiles ⁽¹⁾ et j'ai dû photographier le phénomène de renversement. Pour cela, j'ai pris sur une même plaque une série de spectrographies, correspondant chacune à une température déterminée du rayonnement de la lampe. En faisant varier cette température de 10° en 10°, on peut déterminer avec une extrême précision le moment du renversement. Les clichés, qu'il est malheureusement impossible de reproduire avec assez de finesse, sont absolument probants et indépendants de toute illusion subjective. Ainsi la raie double 4047, 4044 du potassium, émise au centre de la flamme, apparaît nettement en clair sur le négatif correspondant à 1690° et en sombre sur celui de 1715°.

Le résultat de ces expériences est le suivant :

Toutes les raies, à quelque substance et à quelque série qu'elles appartiennent, se renversent en une région déterminée d'une flamme donnée en même temps que la raie D.

(1) La sensibilité de l'œil aux différences d'éclat est maxima dans le vert et le jaune, et très faible dans le violet.

Le résultat est encore le même lorsqu'on opère sur des mélanges de sels. Alors que les mesures absolues ne se font probablement qu'à 20° ou 30° près, *on peut affirmer l'identité des températures de renversement au centre de la flamme à 5° près.*

Comme il existe au centre de la flamme une région très étendue où la température est invariable (*cf.*, p. 157), celle-ci est parfaitement bien définie.

Pour la raie bleue du strontium, je n'ai pu obtenir le renversement qu'en colorant la flamme dans son ensemble, au moyen d'une méthode de pulvérisation indiquée par Kirchhoff et Bunsen et modifiée par Beckmann : on fait passer l'air alimentant la flamme sur une solution du sel étudié contenant du zinc et de l'acide chlorhydrique. La température de renversement a été trouvée de 1740° ; du même ordre que pour des expériences d'ensemble sur la raie D.

Enfin, comme je l'ai remarqué plus haut, il m'a été impossible d'observer des phénomènes de renversement dans les spectres de bandes, probablement à cause de leur constitution complexe et de la faible dispersion de mon spectroscopie. Mais, en opérant comme pour une expérience de renversement, on peut noter la température du rayonnement de la lampe, pour laquelle la bande *disparaît* sur le fond continu. Si cette température reste la même quand on double ou triple l'épaisseur (c'est-à-dire le pouvoir absorbant) de la flamme traversée, il est évident qu'elle est égale à la température d'émission de la bande.

En opérant sur des flammes colorées par la méthode de Beckmann au moyen de solutions de Ca Cl^2 et de Sr Cl^2 , j'ai trouvé pour les quatre bandes étudiées une température d'émission de 1740° environ.

5. Température de la flamme en fonction de la composition du mélange explosif. — Avant de conclure et afin de

donner aux nombres ci-dessus toute la précision désirable, il est nécessaire de savoir à quelle composition du mélange explosif ils correspondent, et de voir comment varie la température du centre de la flamme, lorsqu'on change les proportions de gaz et d'air. Les mesures de températures ont été faites comme plus haut par la méthode du renversement de la raie D. On plaçait un petit morceau de chlorure de sodium sur le cloisonnage qui recouvre l'orifice du bec Méker. Celui-ci était un bec à air comprimé, de même forme que pour les expériences antérieures.

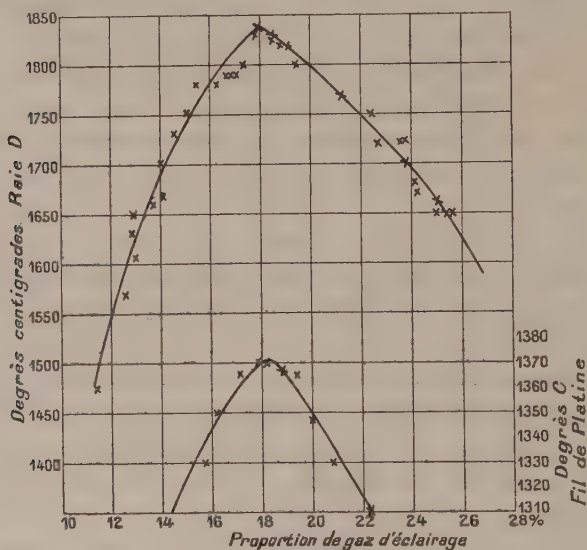


Fig. 17.

On mesurait les débits d'air et de gaz d'éclairage à l'aide de manomètres de Töpler ⁽¹⁾, étalonnés avec un compteur à gaz.

(1) L'usage de ces manomètres pour la mesure d'un débit gazeux a été préconisé, je crois, par M. Langevin, et appliqué pour la première fois par M. Eugène Bloch (Thèse).

La courbe de la figure 17 reproduit les résultats de ces expériences. Les températures sont portées en ordonnées, les abscisses représentent le rapport

$$\frac{\text{volume du gaz d'éclairage}}{\text{volume total du mélange}}$$

La courbe inférieure donne les températures observées en visant au pyromètre optique un gros fil de platine plongé dans la même flamme.

Comme on le voit, les deux courbes ont tout à fait la même allure. Le maximum de température est de 1840°, il se produit lorsque la proportion de gaz d'éclairage est de 18 pour 100 environ. Il correspond à peu près à la température observée sur le bord de la flamme ordinaire.

Certains points sont assez éloignés des courbes, car je n'avais à ma disposition qu'une trompe à eau pour comprimer l'air et l'envoyer dans le brûleur, si bien qu'il se produisait de petites variations du débit pendant une expérience. Cependant ces résultats complètent et confirment entièrement ceux des paragraphes précédents.

6. Conclusion. — Toutes les bandes et toutes les raies émises par la flamme du bec Bunsen dans sa portion médiane, comprise entre le cône bleu intérieur et la région d'oxydation totale extérieure, ont la même température d'émission.

Cette température est égale à celle de la flamme au même point.

Les expériences ont porté sur des longueurs d'onde comprises entre 25^μ,5 (rayons restants de la fluorine) et 0^μ,4 (raie violette du potassium).

La précision absolue des mesures est d'environ 50° pour les rayons restants et probablement tout le spectre infrarouge; elle est de 20° dans le spectre visible.

La concordance des températures d'émission des raies et des bandes comprises entre

$$\lambda = 0^{\mu},77 \quad \text{et} \quad \lambda = 0^{\mu},404$$

est certaine à 5° près au moins.

La loi de Kirchhoff se vérifie donc avec une précision presque absolue.

Le rayonnement de la région médiane de la flamme est purement thermique. Il en est de même du rayonnement de l'enveloppe extérieure, au moins en ce qui concerne les raies et les bandes qui sont émises en même temps dans la région médiane.

Les expériences très intéressantes de Kurlbaum et Gunther Schulze, loin de prouver, comme ils le croyaient, que les spectres de flamme sont des spectres de luminescence, démontrent, comme je l'ai déjà indiqué, que dans une expérience d'ensemble, les régions les plus chaudes de la flamme ont d'autant plus d'importance que le sel étudié est plus difficile à dissocier.

En effet, le Tableau suivant montre que les températures observées par les physiciens allemands sont en général proportionnelles à la chaleur de formation du sel étudié à partir des éléments (l'oxyde dans le cas des sels oxygénés).

Tableau V.

	Températures observées.	Chaleur de formation en calories pour 1 st du métal.
Na ² SO ⁴	1646 ^o	50400
Na ² CO ³	1663	50400
LiCl.....	1690	93900
Li ² CO ³	1695	70500
NaCl.....	1707	97300
TiCl.....	1751	49000
KCl.....	1778	105000
RbCl.....	1812	> 105000 (?)

Le thallium seul fait exception à la règle, mais ce métal est moins volatil que les autres. Quant à l'augmentation de température observée quand on opère sur des mélanges de chlorures (Tableau IV, p. 161), elle s'explique immédiatement par le recul de la dissociation d'un corps en présence d'un autre corps ayant un radical commun avec lui.

Il est possible que les méthodes spectrophotométriques donnent un jour des renseignements précis sur les équilibres chimiques aux températures élevées.

Un dernier point que j'ai examiné est le suivant : il arrive parfois que le pouvoir émissif et la température d'émission d'un gaz varient lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement extérieur. Il se produit un phénomène de fluorescence ou de résonance optique (Wood). Il ne m'a jamais été possible de mettre en évidence un semblable phénomène, même en projetant latéralement en I_2 l'image d'un arc électrique. Peut-être l'intensité du spectre de résonance est-elle négligeable par rapport à celle du spectre thermique; il est possible aussi que le phénomène de résonance diminue lorsque la température s'élève.

CHAPITRE IV.

LA TEMPÉRATURE DE LA FLAMME OXYDRIQUE ET DES FLAMMES A OXYGÈNE PUR.

1. **Expériences préliminaires.** — Comme la méthode du renversement des raies donne la température avec exactitude, elle peut s'appliquer aux flammes très chaudes dans lesquelles il est impossible de plonger un thermomètre.

Cette application a été faite d'abord par M. Féry ⁽¹⁾. Cependant j'ai tenu à vérifier d'abord que les phéno-

(1) FÉRY, *Comptes rendus*, 30 novembre 1903.

mènes de luminescence n'y interviennent pas davantage que dans la flamme du bec Bunsen. A cet effet, j'ai comparé les températures d'émission des rayons restants de la fluorine et de la raie D par la flamme oxhydrique.

I. Pour les rayons restants, rien n'a été changé au montage qui est représenté sur la figure 12. Les expériences ont été faites très peu de temps après celles qui se rapportaient au bec Bunsen.

La flamme oxhydrique était produite par deux becs Méker à oxygène et hydrogène, accolés ensemble.

Lorsque les débits gazeux étaient convenablement réglés, les deux brûleurs ne donnaient qu'une seule flamme bien homogène et assez large pour couvrir entièrement l'ouverture de l'écran E_3 , devant laquelle elle était placée (diamètre $2^{\text{cm}},4$). Ces débits ne correspondaient pas au mélange théorique de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène. On ne pouvait donc pas s'attendre à obtenir la température maxima du chalumeau oxhydrique. Mais ceci n'avait aucune importance pour ces mesures préliminaires. L'essentiel était d'opérer avec la même flamme pour les rayons restants et pour la raie D.

Afin d'obtenir des résultats aussi probants que possible, j'ai toujours croisé les deux séries d'expériences. Comme il fallait s'y attendre, la flamme, dont les gaz sont constitués par de la vapeur d'eau à haute température avec un léger excès d'oxygène, possède des pouvoirs émissif et absorbant considérables pour les rayons restants de la fluorine.

Voici les résultats obtenus pour une flamme de 1^{cm} d'épaisseur moyenne :

Tableau VI.

Pouvoir émissif E de la flamme en millimètres.	Pouvoir absorbant A pour 100.	$\Delta = \frac{E}{A}$
216	12,4	1740
270	16,0	1680
237	13,6	1720
264	15,5	1710
263	15,2	1730
242	13,7	1770
253	14,6	1730
201	11,9	1690
Moyenne.....		1720

L'étalonnage du microradiomètre à l'aide du corps noir a été fait avant et après les expériences sur la flamme oxhydrique. Les deux séries de mesures ont été concordantes; les nombres obtenus sont ceux qui se trouvent au Tableau II de la page 144.

Les données expérimentales sont les suivantes :

Température du corps noir.	Température de l'écran et du microradiomètre.	Déviation.
100°	13°,5	54 ^{mm} ,4
<i>t</i>	13°,5	1720 ^{mm} .

La formule de Planck donne pour la température de la flamme étudiée

$$t = 2240^{\circ} \text{C.}$$

II. Pour observer le renversement des raies D dans la flamme oxhydrique, je me suis servi d'un dispositif analogue à celui de la figure 14, page 151.

Mais comme il est impossible d'obtenir des températures assez élevées avec une lampe à incandescence, j'ai pris comme source de rayonnement le cratère d'un arc électrique dont l'éclat était affaibli par un système de

deux prismes absorbants à épaisseur variable, analogues à ceux du pyromètre à absorption de M. Féry.

Cette méthode est due à M. Féry qui l'a employée en 1907 ⁽¹⁾. Les prismes à angle très aigu sont disposés comme le montre la figure 18. Ils constituent une lame absorbante

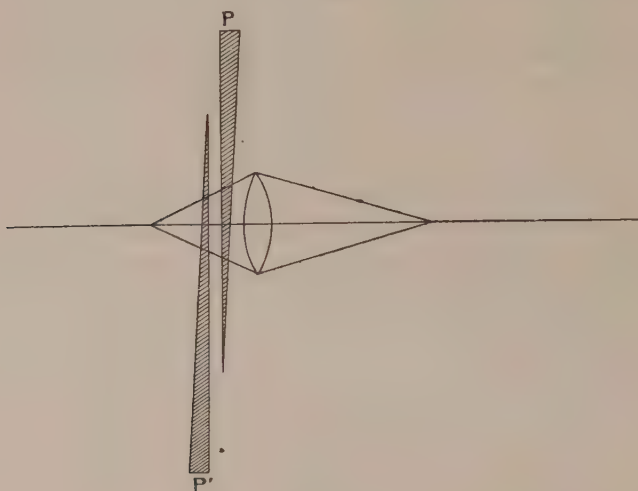


Fig. 18.

à faces parallèles, dont on peut faire varier l'épaisseur en les faisant glisser l'un devant l'autre.

Cette épaisseur est proportionnelle au déplacement relatif x des deux prismes, à partir d'une position initiale où leurs arêtes sont voisines. Ce déplacement se lit sur une graduation fixée à l'un des prismes.

On a donc

$$I_x = I_0 e^{-\beta x} = a I_1 e^{-\beta x},$$

I_1 étant l'intensité spécifique du faisceau incident I_0 , et I_x celle du faisceau transmis pour la position initiale o

⁽¹⁾ *Bulletin de la Société de Physique*, 1907.

et la position x des prismes. a est un coefficient de transparence initiale qui est toujours inférieur à l'unité.

J'ai fait d'abord une étude spectrophotométrique complète du système absorbant et déterminé les coefficients a et β pour un certain nombre de longueurs d'onde.

Cette étude était nécessaire, car il n'existe pas de verre gris absorbant également toutes les radiations. Je ne donnerai ici que les nombres relatifs à la raie D qui ont été déterminés avec un soin particulier :

$$\beta = 0,0175, \quad a = 0,202.$$

Si l'on place les prismes devant une source émettant une radiation I_1 de température Θ , la température T de la radiation émergente est donnée par la formule de Wien :

$$\frac{1,46}{\lambda} \log e \left(\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{T} \right) = \log \frac{I_x}{I_1} = \log a - \beta x \log e.$$

Pour la raie D

$$\frac{1,46}{\lambda} \log e = 1,07 \cdot 10^4.$$

Lorsque la source est le cratère d'un arc électrique, on peut admettre que $\Theta = 3750^\circ$ absolus.

Les indications de cette formule ont toujours été contrôlées par une mesure directe au pyromètre optique. Ce contrôle ne peut se faire que pour les radiations rouges. Mais la correction qui permettait d'en déduire la température du rayonnement jaune était facile et peu importante.

Les expériences de renversement ont été faites avec des flammes colorées par la méthode de MM. Hemsalech et de Watteville. Les températures moyennes ainsi obtenues ont varié entre 2200° et 2300° . L'accord est donc excellent.

Ces résultats concordent avec ceux des Chapitres précédents. Ils se sont d'ailleurs trouvés confirmés qualitative-

ment par les recherches récentes de MM. Hemsalech et de Watteville ⁽¹⁾. Ces physiciens ont démontré que les spectres des flammes oxhydrique et oxyacétylénique dépendent uniquement de la température et s'enrichissent en raies d'une manière continue, à mesure qu'elles deviennent plus chaudes.

2. Mesures définitives. — Il était donc intéressant d'étudier la température maxima qu'atteignent les flammes oxhydrique, oxyacétylénique, etc., lorsque les mélanges explosifs se font en proportions théoriques. Mais ces expériences n'étaient plus possibles avec des becs Méker.

C'est pourquoi j'ai pris un chalumeau d'un type commercial où le mélange des gaz se faisait avant l'inflammation, dans une chambre d'assez grande capacité.

Au sortir de l'orifice très étroit du brûleur se forme une onde explosive conique comme celle du bec Bunsen, mais bien plus petite. Immédiatement au-dessus se trouve la région la plus chaude de la flamme. C'est là qu'il faut mesurer la température.

Avant de pénétrer dans le brûleur, l'oxygène passait dans un ballon où se trouvaient des morceaux de sodium métallique entre lesquels on faisait éclater de courtes étincelles ⁽²⁾. Le gaz se chargeait ainsi de vapeurs métalliques qui venaient colorer toute la flamme. On faisait varier le débit de l'un des gaz jusqu'à ce que la flamme fût aussi chaude que possible. A ce moment, le mélange se faisait en proportions théoriques.

La température mesurée par le renversement de la raie D est donc une moyenne, probablement inférieure à la température de la région la plus chaude. Pour me-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 13 déc. 1909 et 7 fév. 1910. — Cf. un travail de King sur les spectres obtenus au four électrique. (*Astroph. Journ.*, t. XXIX, p. 190).

⁽²⁾ On évite aisément l'inflammation du sodium.

surer celle-ci, il faudrait isoler la flamme étudiée, soit en l'entourant d'autres flammes identiques, soit en la faisant brûler dans un cylindre de verre, comme l'ont fait MM. Haber et ses élèves pour leurs recherches sur les équilibres chimiques ⁽¹⁾. J'ai observé à ce sujet un phénomène étrange dont je n'ai pas encore trouvé l'explication. Lorsque la concentration de la vapeur saline est très petite, la flamme semble ne se colorer que dans les zones extérieures où pénètre l'air atmosphérique. Plus la coloration est faible, plus la température de renversement de la raie D est basse, parfois inférieure à 2000° pour une flamme à 2500°.

Cependant, lorsque la teneur en métal dépasse une certaine valeur, la température observée ne varie plus. C'est cette limite constante qui se trouve dans le Tableau suivant :

Flamme.	Températures		
	Féry (1907).	Haber (1910).	
2 CO + O ²	» 0	2600°	2350
Gaz + O ²	2200	»	2450
2 H ² + O ²	2420	2800 à 2900	2550
2 C ² H ² + 10 O ² ...	3000	>3000	2700 (?)

Il ne faut pas attribuer aux chiffres de la dernière colonne une exactitude supérieure à ± 50 . L'erreur sur la température de la flamme oxyacétylénique doit même être plus grande encore, car il m'a été impossible de la maintenir assez stable pendant une série complète de mesures ⁽²⁾.

Les températures obtenues sont toutes notablement inférieures à celles qui ont été publiées par Haber et ses

⁽¹⁾ *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. LXVI, p. 181, et t. LXVII, 1909, p. 343.

⁽²⁾ L'acétylène venait d'une bombe à acétylène dissous, dont la pression diminue extrêmement vite.

élèves. Ces dernières ont été obtenues par extrapolation des formules qui donnent la variation des constantes d'équilibre avec la température. Il est peu probable qu'une divergence aussi grande soit due à des erreurs expérimentales. On peut les expliquer peut-être par le fait que les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées ne sont pas encore connues.

Il est possible aussi qu'il intervienne, dans les réactions chimiques aux températures élevées, des composés endothermiques comme l'ozone et l'eau oxygénée, ou même l'oxygène et l'hydrogène monoatomique, dont M. Haber n'a pas pu calculer l'influence.

CHAPITRE V.

SUR LE RÔLE DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES DANS LA CRÉATION DES CENTRES LUMINEUX.

1. L'ensemble des recherches qui a été exposé jusqu'ici démontre, je crois, en toute rigueur, qu'il n'y a pas de luminescence dans la flamme (à l'exception du cône bleu).

Mais il se peut que les réactions chimiques interviennent en créant des centres lumineux, qui se mettent instantanément en équilibre thermique avec les gaz où ils se trouvent.

Cette opinion a été soutenue récemment par M. Pringsheim dans une Note publiée à propos de mes recherches⁽¹⁾.

Si l'on se place à ce point de vue, on se trouve en présence de deux opinions : d'après M. Pringsheim, ce sont les phénomènes de réduction qui créent les centres lumineux, d'après M. Fredenhagen ce sont les phénomènes d'oxydation.

(1) *Comptes rendus*, t. CLI, 1910, p. 302.

Enfin, on peut soutenir également que les réactions chimiques n'interviennent en rien, et que le rayonnement est purement thermique, au sens le plus général.

Pour décider entre ces hypothèses, il est nécessaire de discuter de plus près les travaux de MM. Pringsheim et Fredenhagen. Je commencerai par dire quelques mots de ces derniers, car l'hypothèse de M. Pringsheim exige un examen beaucoup plus sérieux et plus approfondi.

2. La théorie de M. Fredenhagen. — Rappelons les arguments principaux apportés par M. Fredenhagen :

I. Les spectres de raies et de bandes ont une complexité telle qu'il est peu probable qu'ils soient d'origine thermique.

II. Les raies caractéristiques des métaux n'apparaissent pas dans la flamme d'hydrogène et de chlore. Or, cette flamme se distingue de la flamme oxyhydrique en ce qu'elle ne contient pas d'oxygène. Donc, la présence de ce gaz est nécessaire à l'émission des spectres de raies qui se présentent comme des spectres d'oxydation.

Ces arguments sont évidemment très faibles. En effet :

1° Je n'ai pu comprendre le premier. On pourrait dire avec une égale vraisemblance qu'une corde de piano ne peut pas donner une note déterminée et l'ensemble de ses harmoniques par le simple choc d'un marteau.

2° La concentration en oxygène à l'intérieur de la flamme est certainement infime (Häber). Rien ne distingue la région médiane de la flamme du cône d'oxydation externe, au point de vue de l'émission des raies métalliques.

Au contraire, si l'on compare la courbe qui donne la température de la flamme en fonction des proportions du mélange (fig. 17, p. 164) avec les données publiées par

M. Gouy sur l'éclat des flammes en présence de quantités d'air croissantes, on constate que l'éclat varie à peu près comme la température lorsque la flamme est réductrice et diminue beaucoup plus vite lorsqu'elle est oxydante ⁽¹⁾.

3° On peut donner des faits invoqués par M. Fredenhagen une explication simple et naturelle.

En effet, on sait que l'introduction de chlore (ou de composés chlorés) dans les gaz qui alimentent une flamme de bec Bunsen, c'est-à-dire une flamme oxygénée, diminue l'éclat des spectres métalliques de raies. C'est une expérience bien connue. Or la présence de chlore dans la flamme ne peut qu'augmenter la concentration en oxygène (par combinaison partielle avec l'hydrogène). Elle ferait donc croître l'éclat des raies, si l'hypothèse de M. Fredenhagen était exacte. Les phénomènes réels sont donc tout différents : le chlore agit par simple action de masse, pour faire rétrograder la dissociation de la vapeur saline et la concentration des molécules de métal.

Cette hypothèse est conforme à un grand nombre de faits ; entre autres à une loi découverte par M. Gouy ⁽²⁾ :

L'éclat d'une raie métallique donnée, dans une flamme déterminée, est proportionnel à la racine carrée de la concentration de la vapeur saline dans les gaz de la flamme (lorsque la dilution est très grande). Comme l'a montré M. Arrhenius ⁽³⁾, cette règle est une conséquence simple de la loi d'action des masses, si l'on admet que l'éclat est proportionnel au nombre d'atomes de métal présents dans la flamme.

(1) Ceci ne s'applique naturellement pas à certains métaux comme le cuivre qui ne colorent la flamme que dans le cône extérieur. Les spectres observés ainsi n'appartiennent pas au métal, mais à l'oxyde.

(2) GOUY, *loc. cit.*

(3) ARRHENIUS, *Wied. Ann.*, t. XLII, 1891, p. 18. Il existe une loi parallèle, relative aux conductibilités électriques.

3. **Affaiblissement de la raie D en présence de chlore.**
Application de la loi d'action de masses. — Une théorie analogue à celle de M. Arrhenius permet d'expliquer les faits observés sur les flammes chlorées, et se prête à une vérification quantitative.

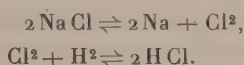
Considérons en effet une flamme de bec Bunsen colorée par du chlorure de sodium.

Appelons

$$[\text{Na}], [\text{Cl}^2], [\text{Na Cl}], [\text{H Cl}], [\text{H}^2]$$

les concentrations des gaz, dans la région médiane. Nous supposerons $[\text{Na Cl}]$, $[\text{Na}]$, $[\text{Cl}^2]$ très petits. Au contraire $[\text{H}^2]$ est grand et peut être regardé comme constant. Sa valeur dans la flamme est en effet voisine de 12 pour 100 d'après M. Haber.

Les réactions d'équilibre sont



La loi d'action de masses s'exprime par les relations

$$[\text{Na Cl}]^2 = C_1 [\text{Na}]^2 [\text{Cl}^2],$$

C_1 étant la constante d'équilibre, et

$$[\text{H Cl}]^2 = \text{const.} [\text{H}^2] [\text{Cl}^2] = C_2 [\text{Cl}^2],$$

car $[\text{H}^2]$ est un facteur constant.

La première équation peut donc s'écrire

$$[\text{Na}] = C_3 \frac{[\text{Na Cl}]}{[\text{H Cl}]}.$$

Premier cas. — La flamme ne contient pas d'autres atomes de chlore que ceux provenant de la dissociation de Na Cl.

Donc

$$[\text{Na}] = \frac{1}{2} [\text{Cl}^2] + [\text{H Cl}],$$

ou bien

$$[\text{Na}] = [\text{H Cl}] + \frac{[\text{H Cl}]^2}{2C_2}.$$

Si $[\text{H Cl}]$ est faible, on peut négliger le second terme d'autant plus que C_2 est très grand vers 1000°.

On a donc

$$[\text{Na}]^2 = C_3 [\text{Na Cl}].$$

Comme l'éclat est proportionnel à (Na) on retrouve la loi de MM. Gouy et Arrhenius ⁽¹⁾.

Deuxième cas. — On introduit du chlore de l'extérieur. Admettons pour simplifier que ce chlore soit sous forme d'acide chlorhydrique. On a alors simplement

$$(1) \quad [\text{Na}] = C_3 \frac{[\text{Na Cl}]}{[\text{H Cl}]}.$$

Si $[\text{Na Cl}]$ est constant, l'éclat de la flamme devra être inversement proportionnel à la concentration du gaz chlorhydrique, c'est-à-dire au nombre d'atomes de chlore introduits dans la flamme.

Cette théorie n'est valable que pour des concentrations très faibles. Elle serait analogue pour tout autre sel de sodium.

J'ai vérifié la formule (1) par des expériences très simples.

Le chlore était introduit sous forme de chlorure de méthyle. Cette substance, qui venait d'un siphon tel qu'on qu'on les trouve dans le commerce, passait à travers un tube capillaire très fin, muni d'un manomètre de Töpler assez sensible, pour permettre de mesurer des débits extrêmement faibles, et se mêlait enfin au gaz d'éclairage alimentant un bec Méker. Le brûleur était le même qui a servi constamment dans ces recherches. Il se trouvait

(1) On trouvera dans le Mémoire d'Arrhenius, un calcul analogue relatif aux oxydes.

à l'intérieur d'une cheminée qui conduisait au dehors les gaz de la flamme. Sur le cloisonnage de nickel se trouvait un morceau de chlorure de sodium.

On mesurait alternativement l'éclat de la flamme soit pure, soit chargée de chlore. Pour cela on la comparait au spectrophotomètre avec une flamme invariable.

Comme le courant de chlorure de méthyle était très lent, il ne faisait pas varier d'une manière sensible le débit du gaz d'éclairage qu'on pouvait mesurer à l'aide d'un second manomètre de Töpler.

Les résultats des expériences sont représentés sur la figure 19.

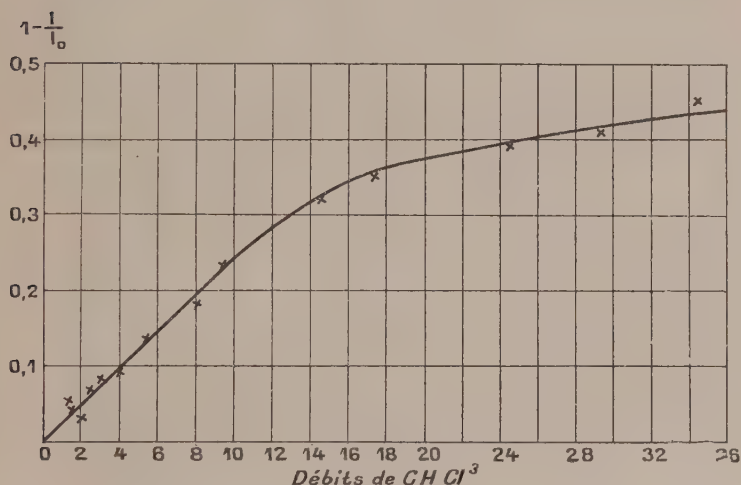


Fig. 19.

En abscisses sont portées les concentrations de chlorure de méthyle (de HCl), mesurées par la dénivellation δ du manomètre. Les ordonnées sont proportionnelles à la diminution d'éclat que produit dans la flamme la présence du chlore $1 - \frac{I_3}{I_0}$, I_3 étant l'éclat pour un courant de chlorure de méthyle mesuré par δ , et I_0 l'éclat initial.

Comme on le voit, la courbe est rectiligne depuis l'origine, jusqu'à $\delta = 10$ environ. Puis elle dévie, car les conditions de très grande dilution ne sont plus réalisées ⁽¹⁾.

Pour calculer à quelle *concentration réelle* c dans la flamme correspondait la valeur $\delta = 10$, j'ai gradué le manomètre de Töepler, en valeur absolue, à l'aide d'un petit compteur à gaz. J'ai mesuré en outre les quantités d'air et de gaz d'éclairage qui pénétraient dans la flamme.

Pour achever le calcul il faut tenir compte de la combustion et de la dilatation jusque vers 1800°.

On trouve finalement $c = 10^{-5}$ normal (molécule-gramme de CH_3Cl ou de HCl par litre). La loi d'action de masses se vérifie donc à peu près jusqu'à cette concentration qui peut sembler extrêmement faible. Cependant la loi d'Arrhenius et Gouy ne paraît être valable que pour des concentrations encore plus faibles, jusqu'à 10^{-6} normal environ ⁽²⁾.

L'interprétation qui est donnée ici de l'affaiblissement des raies spectrales par le chlore se trouve donc aussi bien vérifiée que possible, et les faits invoqués par M. Frensdhagen n'ont pas le sens qu'il leur attribue.

4. La théorie de M. Pringsheim. — La discussion de l'hypothèse de M. Pringsheim est plus délicate, car les faits qu'il a observés sont nouveaux et complexes. Il est donc nécessaire d'analyser d'assez près les points les plus importants de ses deux grands Mémoires ⁽³⁾.

Les expériences se faisaient dans un grand tube de porcelaine de Berlin non vernie, qu'on pouvait chauffer

⁽¹⁾ Ces expériences ne prétendent pas à une précision extrême. La mesure spectrophotométrique d'affaiblissements aussi petits est très difficile.

⁽²⁾ SMITHELLS, DAWSON et WILSON, *Phil. Trans.*, t. 193, 1900, p. 89.

⁽³⁾ *La loi de Kirchhoff et le rayonnement des gaz* (*Wied. Ann.*, t. XL, 1892, p. 428 et t. XLIX, 1893, p. 347).

jusqu'à 1400° (fusion du nickel). Les bouts étaient refroidis et fermés par des glaces. On pouvait le remplir d'un gaz quelconque, ou y faire le vide, et observer les spectres d'émission et d'absorption dans des conditions très variées :

1° Lorsque le tube *est plein d'air ou de gaz carbonique* et qu'on y introduit du carbonate de soude, on n'observe pas trace d'émission ni d'absorption dans le gaz, « sauf aux températures très élevées, au-dessus de 1050°, où l'on obtient un faible spectre du sodium. Ce phénomène est probablement dû à ce que le sel se dissocie faiblement et que le sodium ainsi formé agit comme agent réducteur... D'ailleurs il est très probable que, même pendant la dissociation, l'émission est une conséquence directe du phénomène chimique ».

2° Quand le tube est plein d'hydrogène, les raies D apparaissent très intenses et élargies jusqu'à se confondre, sauf lorsque le sel de sodium étudié est le silicate. Le spectre est alors beaucoup moins lumineux.

3° Dans un tube de fer les raies D apparaissent dans tous les gaz; le fer est attaqué. Le même phénomène se produit dans le tube de porcelaine lorsque le carbonate est contenu dans une nacelle de fer, ou mêlé à du charbon capable de le réduire.

4° A l'aide d'un aimant, on peut faire passer rapidement des régions les plus chaudes dans les régions les plus froides le sel placé dans une petite nacelle de fer ou de nickel. On interrompt ainsi la réduction d'une façon brusque. Lorsque le tube est plein d'hydrogène les raies D primitivement très intenses disparaissent instantanément mais pas d'une façon complète. Il en reste une trace faible et très fine. Si le tube est plein de CO² ou vide (pression de 1^{cm} de mercure), le carbonate étant dans une nacelle de fer capable de le réduire, les raies sont moins

fortes et ne disparaissent que *progressivement*, lorsqu'on interrompt brusquement la réduction. Le phénomène dure de 1 à 5 secondes.

5° *Explication des faits observés* : l'émission est due aux phénomènes de réduction; dès que la réduction cesse, les raies disparaissent. « Dans le gaz carbonique, les phénomènes de réduction continuent avec moins d'intensité lorsque la nacelle de fer a été éloignée des régions chaudes du tube ». La réduction ne peut pas être attribuée à CO_2 , car le même phénomène se produit dans le vide. « Elle ne peut être due qu'à la vapeur de sodium qui a été produite par l'action du fer sur le carbonate et qui est restée dans le tube..... Il se produit une réaction réciproque : la vapeur de sodium forme (avec la porcelaine) du silicate de sodium; en même temps, elle réduit le silicate déjà formé avec production de nouvelle vapeur de sodium.... La lenteur avec laquelle disparaissent les raies D dans CO_2 et dans le vide prouve que l'absorption du sodium par la porcelaine ne se fait que peu à peu. Dans l'hydrogène, au contraire, le phénomène est instantané car l'équilibre est déterminé par la quantité d'hydrogène et non par celle de sodium. »

5. **Discussion expérimentale de la théorie.** — On peut remarquer immédiatement la complication et le caractère artificiel des réactions chimiques invoquées par M. Pringsheim ⁽¹⁾. Nous reviendrons d'ailleurs sur certaines d'entre elles.

J'ai tenu avant tout à refaire ses expériences fondamentales, d'abord en me plaçant dans des conditions aussi voisines que possible des siennes, puis en remplaçant le tube en porcelaine de Berlin non vernie par un tube de fer.

⁽¹⁾ Cf. KAYSER, *Spektr.*, t. II, p. 151. Ce caractère artificiel a été reconnu par M. Pringsheim lui-même.

Les différences essentielles de mon dispositif et de celui du savant allemand sont les suivantes :

D'abord mon tube était chauffé dans un grand four électrique Heraeus de 60^{cm} de long, au lieu d'un fourneau à gaz. On obtient ainsi une zone de température uniforme d'au moins 40^{cm} de long.

En outre, comme le fer forme écran magnétique, au lieu de me servir d'un aimant, j'ai déplacé la nacelle contenant le carbonate de sodium à l'aide de fils de nickel qui lui étaient attachés, et qui glissaient à frottement doux dans de petits tubes de caoutchouc placés à l'extrémité froide du tube chauffé, et serrés par des pinces de Mohr.

I. Dans le tube de porcelaine j'ai retrouvé exactement les phénomènes observés par M. Pringsheim. La disparition des raies D n'était cependant pas instantanée; elle se faisait dans un temps difficilement mesurable, de l'ordre d'une fraction de seconde. Le phénomène semblait être de 5 à 20 fois plus rapide que dans le gaz carbonique.

II. Dans le tube de fer au contraire, rien n'était changé à l'aspect du spectre lorsque la nacelle passait à l'extrémité froide du tube. Les raies D disparaissaient en quelques heures seulement.

Cette expérience prouve qu'on observe une émission et une absorption très intenses dans un grand volume gazeux à température uniforme, et dans des conditions certainement très voisines de celles de l'équilibre thermodynamique. Les mesures quantitatives qui ont été faites sur les équilibres chimiques aux hautes températures, celles de Sainte-Claire Deville et de ses élèves, ou celles, plus récentes de Nernst, n'ont pas été effectuées d'une façon plus correcte. Il est indubitable que *si les conditions d'équilibre étaient parfaitement réalisées, rien ne serait changé aux phénomènes lumineux*. Dans un tube de fer

comme dans la flamme, leur intensité ne dépend en rien de la vivacité des réactions chimiques. D'ailleurs M. Pringsheim lui-même avait observé des phénomènes analogues, dans l'air et le gaz carbonique par exemple, mais il les expliquait par des réactions chimiques étranges, comme l'action du sodium sur le silicate de sodium.

III. Si l'on introduit la nacelle dans une région du tube qui n'est échauffée qu'au rouge sombre, les raies D apparaissent mais peu intenses. On peut alors faire revenir la nacelle vers l'extrémité froide du tube, et envoyer en même temps un courant d'hydrogène qui ramène les vapeurs formées vers la région la plus chaude. On voit, au bout de quelques instants l'intensité des raies D augmenter d'une façon considérable.

IV. *Si l'on fait glisser dans la partie chaude du tube de fer une plaque de porcelaine non vernie bien propre, les raies D disparaissent assez rapidement* ⁽¹⁾ (en quelques minutes).

Il semble donc que, dans l'expérience de M. Pringsheim, les raies du spectre s'évanouissent, non pas lorsque les phénomènes de réduction cessent (puisqu'elles subsistent lorsque l'équilibre chimique est établi), mais lorsque la paroi de porcelaine a absorbé toute la vapeur de sodium présente dans le tube. Le phénomène essentiel est donc une *diffusion vers la paroi absorbante*.

6. Il reste à démontrer que cette explication rend bien compte de tous les phénomènes observés. Elle avait déjà été examinée par M. Pringsheim qui l'avait rejetée, car elle ne semblait pas compatible avec la lenteur des phénomènes dans le vide et le gaz carbonique ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Il faut que le tube de fer soit très propre également.

⁽²⁾ *Wied. Ann.*, t. XLIX, p. 352.

Je crois cependant qu'elle vaut d'être discutée de plus près.

Essayons de nous rendre compte exactement des phénomènes qui se produisent dans le tube.

I. M. Lebeau a montré, il y a quelques années, que les carbonates alcalins se dissocient tous notablement à partir de 800° , pour donner des protoxydes volatils ⁽¹⁾.

Dans le vide ou dans une atmosphère de gaz carbonique, la vapeur d'oxyde de sodium provenant du carbonate se dissocie légèrement en oxygène et en sodium. Cette dissociation est extrêmement faible. On connaît en effet la sensibilité extrême de la réaction spectroscopique du sodium. Elle permet de déceler encore $7 \cdot 10^{-11}$ gr de matière (Kirchhoff et Bunsen).

Au contraire dans une atmosphère d'hydrogène à la pression atmosphérique, il y a réduction de l'oxyde, et création de vapeur de sodium en quantité notable, mille fois plus grande au moins que dans le vide ou le gaz carbonique ⁽²⁾. Il faut tenir compte de ces faits importants dans l'étude du phénomène de diffusion dans les différents gaz.

II. Du point de vue mathématique, le problème de la diffusion d'un gaz dans un tube cylindrique rempli d'un autre gaz est identique à celui de la conductibilité calorifique dans un cylindre solide. Ce dernier problème a été étudié par Fourier ⁽³⁾. Nous allons supposer que la concentration de la vapeur de sodium est nulle à la paroi. Cette hypothèse exprime que la porcelaine absorbe toutes les molécules qui viennent la frapper. L'hypothèse cor-

⁽¹⁾ LEBEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1255.

⁽²⁾ D'après un calcul approximatif.

⁽³⁾ FOURIER, *Œuvres*, t. I, p. 332 et suiv.

respondante de la théorie de la chaleur est celle d'une conductibilité extérieure infinie.

Pour simplifier on peut admettre en outre qu'à l'origine du temps la concentration de la vapeur de sodium est uniforme dans le tube; c'est l'hypothèse la plus défavorable que nous puissions faire. En première approximation, et en faisant sur le temps une erreur *par excès*, on trouve que la concentration c de la vapeur de sodium au centre du tube au temps t est donnée par l'expression

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\frac{4K}{R^2} \alpha_0 t},$$

c_0 étant la concentration initiale, R le rayon du tube ($1^{\text{cm}},5$ dans mes expériences), K le coefficient de diffusion de la vapeur de sodium, α_0 la première racine positive de la fonction J_0 de Bessel dont la valeur est $2,405$. Les coefficients de diffusion des gaz dans l'hydrogène à 0° sont compris entre $0,6$ et $0,7$ C.G.S. Ils croissent suivant une puissance de la température absolue variable de $1,75$ à 2 .

Dans l'hydrogène, en adoptant les valeurs les plus défavorables, on trouve pour la température de 1000° C.

$$K = 0,6 \left(\frac{1273}{273} \right)^{1,75} = 9 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}.$$

Le temps nécessaire pour réduire la concentration au $\left(\frac{1}{10000}\right)$ de sa valeur initiale est

$$t = - \frac{(1,5)^2}{4 \times 9 \times 2,4} \text{Log nep. } \frac{1}{10000} = 0^s, 2.$$

Ce temps est tout à fait de l'ordre de grandeur des temps de disparition observés dans l'hydrogène.

III. Dans le gaz carbonique les coefficients de diffusion sont en général 5 fois plus faibles que dans l'air. La disparition de la raie D doit être plus lente. Dans le vide au

contraire, ou plutôt sous une pression de 1^{cm} de mercure, la diffusion doit être plus rapide.

Mais, alors que dans l'hydrogène les concentrations des vapeurs de sodium et d'oxyde de sodium sont probablement du même ordre de grandeur (la première est même sans doute supérieure à la seconde), dans le vide et dans le gaz carbonique, la quantité d'oxyde de sodium présente dans le tube à l'état gazeux est infiniment supérieure à celle de la vapeur de sodium. Comme la diffusion vers la paroi ne se fait que par l'intermédiaire de ce dernier élément, la dissociation de Na^2O régénère à chaque instant le sodium absorbé, et la raie D ne disparaît que lorsque tout l'oxyde de sodium s'est décomposé et a été absorbé par la paroi.

Je ne cache pas le caractère hypothétique de cette interprétation, mais elle semble plus simple et plus complète que celle de M. Pringsheim. Bien des passages des Mémoires de ce savant, même ceux qui ont été cités ici, sont obscurs et paraissent critiquables ⁽¹⁾.

7. Conclusions. — Les résultats précédents ont été publiés brièvement dans une Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du mois de juin 1910. Le 25 juillet de la même année parut une réponse de M. Pringsheim ⁽²⁾. Cette réponse fut suivie d'un échange de lettres.

Enfin, en décembre 1911, parut un travail ⁽³⁾ d'un élève de M. Pringsheim, M. Gibson, qui confirme entièrement mes conclusions : la vapeur de thallium pure, enfermée dans un tube de quartz où l'on a fait préalablement le vide, possède un spectre de raies.

⁽¹⁾ Par exemple, la phrase citée en italique, pages 188 et 189, n'explique guère la différence des effets observés dans H^2 et CO^2 .

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. **CL**I, 1910, p. 302.

⁽³⁾ GIBSON, *Phys. Zeitschr.*, t. **XII**, 1911, p. 1145.

Ce résultat n'est d'ailleurs pas très différent de ceux que j'ai obtenus, ni même de certains faits observés par M. Pringsheim. Car rien ne distingue, au point de vue énergétique, l'équilibre d'une substance unique d'un équilibre chimique quelconque.

En conclusion, il semble prouvé aujourd'hui que : *les centres d'émission des spectres de flammes ne sont pas dus à des phénomènes chimiques accompagnés d'une dépense d'énergie. Ils peuvent donc exister dans un milieu en équilibre* ⁽¹⁾.

On peut se demander quelle est leur nature, si ce sont simplement des atomes neutres, ou bien des ions positifs à charge simple ou multiple. C'est surtout par MM. Lenard et Stark qu'a été soutenue cette dernière hypothèse. D'après M. Lenard ⁽²⁾, les flammes de l'arc électrique et du bec Bunsen seraient constituées par de petites flammes creuses emboîtées les unes dans les autres, dont chacune aurait un spectre spécial. On pourrait ainsi attribuer chaque série de raies à l'une de ces flammes et à des ions parfaitement déterminés.

Pour ma part, je n'ai jamais pu observer dans la flamme du bec Bunsen plus de trois parties : le cône bleu, le cône extérieur et la zone médiane. De plus, j'ai pu renverser en un même point de la flamme des raies appartenant à toutes sortes de séries (*cf.* le Tableau de la page 161). D'ailleurs les expériences de Lenard sur l'arc électrique ont été reprises au laboratoire de M. Kayser. D'après ce physicien, les effets observés par M. Lenard sont dus

⁽¹⁾ D'ailleurs, il est possible que l'émission et l'absorption ne se produisent que pendant certains chocs de nature particulière; par exemple, ceux qui sont suivis de l'émission d'un électron (*cf.* l'hypothèse de Haas), mais ce dernier phénomène reste purement thermique.

⁽²⁾ *Ann. d. Phys.*, t. XI, 1903, p. 636; t. XV, 1905, p. 197.

simplement à des variations de densité de vapeur et de température dans la flamme de l'arc ⁽¹⁾.

Quant à l'hypothèse de M Stark, elle se fonde sur les phénomènes présentés par les rayons canaux. Or, les travaux récents de MM. Paschen et J.-J. Thomson ont montré que la constitution des faisceaux de rayons canaux est extrêmement complexe et qu'il s'y trouve des ions positifs neutres et négatifs, émettant tous également des raies spectrales. Il semble donc démontré actuellement que les atomes neutres peuvent être lumineux ⁽²⁾.

CHAPITRE VI.

LE RAYONNEMENT DU CÔNE BLEU.

1. Dans les Chapitres précédents, il n'a été question que de la région médiane et du cône extérieur des flammes de bec Bunsen. Il était intéressant de compléter cette étude par des expériences sur le rayonnement du cône bleu, qui présente des caractères tout à fait spéciaux.

En me plaçant au même point de vue que dans mes recherches antérieures, j'ai essayé de mettre en évidence, et de mesurer la luminescence telle qu'elle a été définie au Chapitre I.

La difficulté des expériences a été considérable; d'abord aucune des méthodes ne s'est montrée applicable; il ne m'a été possible ni de renverser aucune raie, ni de mesurer les pouvoirs émissif et absorbant. Il a fallu imaginer une méthode nouvelle, dérivée de celle du renversement, mais nettement distincte et moins précise.

⁽¹⁾ KAYSER, *Zeitsch. f. wissen. Phot.*, t. IV, 1907, p. 181.

⁽²⁾ Il est néanmoins possible que l'émission (et l'absorption) de lumière n'aient lieu que sous l'influence de certains chocs de nature spéciale; on peut rapprocher de cette idée l'hypothèse de Haas, page 116.

D'autre part, la température varie énormément d'un point du cône bleu à un autre, il est même difficile de la définir exactement.

Il m'a donc été impossible d'opérer dans des conditions aussi rigoureuses que pour le reste de la flamme. Pour toutes ces raisons, les conclusions de ce Chapitre ne présentent pas le même caractère de certitude que celles des Chapitres précédents. Cependant, ces recherches m'ont permis, je crois, de compléter nos connaissances sur le rayonnement des gaz soumis à des réactions chimiques intenses.

2. La nature du cône bleu. — On a vu au Chapitre II que le cône bleu est formé par une *onde explosive stationnaire*, dont la vitesse de propagation est, en chaque point, égale et opposée à la vitesse d'écoulement des gaz qui sortent du brûleur ⁽¹⁾. Cette vitesse est de l'ordre de 1 m : s. Il ne faut donc pas confondre le phénomène qui se produit ici avec les *ondes de choc* étudiées par Berthelot et Vieille, Dickson, etc., dont la vitesse est toujours supérieure à celle du son (jusqu'à 1800 m : s); la propagation de ces dernières se fait par compression du gaz, qui s'échauffe comme dans le briquet à air.

Dans le cas présent, c'est la conduction de la chaleur qui permet à l'explosion de gagner de proche en proche : la chaleur dégagée par la combustion d'une tranche du gaz se communique aux tranches voisines et les amène à leur température d'inflammation; l'explosion s'achève d'elle-

⁽¹⁾ La forme conique de l'onde s'explique immédiatement en considérant la distribution et la vitesse des filets gazeux au voisinage de l'orifice. Les lignes de courant voisines des bords s'incurvent vers l'extérieur. Par suite de la viscosité la vitesse est d'autant plus faible qu'on se rapproche davantage des parois (Cf. GOUY, *loc. cit.*; MICHELSON, *Wied. Ann.*, t. XXXVII, 1893, p. 1).

même, la température s'élève brusquement et le même phénomène se reproduit plus loin.

La conductibilité thermique des gaz est faible, la chute de température est donc extrêmement rapide au voisinage de la zone d'explosion et, comme les vitesses de réactions y sont grandes, il en résulte que l'épaisseur du cône bleu est très petite, une fraction de millimètre.

L'explosion commence vers 500° et s'achève entre 1500° et 1850° , suivant les proportions du mélange combustible. Il existe donc, dans un espace d'une fraction de millimètre, que le gaz traverse, en $\frac{1}{100}$ de seconde environ, une chute de température de 1000° à 1200° .

Mais la température maxima une fois atteinte ne varie plus, lorsqu'on passe du cône bleu à la région médiane de la flamme. Le cône intérieur, loin d'être plus chaud que le reste de la flamme, est en général beaucoup plus froid que le cône extérieur ⁽¹⁾.

La réaction chimique violente, dont il est le siège, s'accompagne d'un certain nombre de phénomènes électriques et optiques.

1^o Sa conductibilité électrique est notablement supérieure à celle du reste de la flamme : le courant qui passe entre deux électrodes fixes augmente brusquement, lorsque l'une d'elles vient toucher le cône bleu ⁽²⁾. La conductibilité, qui est du même ordre de grandeur que celle d'une solution saline $\frac{1}{1000}$ normale, est due probablement à la présence d'un grand nombre d'électrons libérés par la réaction chimique (Haber).

(1) MACHE, *Wiener Akad. Sitzber.*, t. CVIII, II a, 1899, p. 1152. — HABER et RICHARDT, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXXVIII, 1904, p. 5.

(2) MASSOULIER, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 647. — Voir surtout TUFTS, *Phys. Review*, t. XXI, 1905, p. 409; t. XXII, 1906, p. 793. — EPSTEIN et KRASSA, *Zeitschr. für phys. Chem.*, t. XXXVIII, 1904, p. 5.

2° Le rayonnement du cône bleu se distingue nettement, et à première vue, de celui du reste de la flamme.

Lorsque celle-ci n'est pas chargée de vapeurs métalliques, la zone d'explosion n'émet que le spectre de Swan (spectre du carbone) dont on ne trouve aucune trace, ni dans le cône extérieur ni dans la région médiane.

On peut s'en rendre compte aisément en projetant une image de la flamme sur la fente d'un spectroscopie : la hauteur des bandes est parfaitement limitée dans le spectre. Cette émission spéciale n'est pas due à la présence de carbures d'hydrogène dans le cône bleu, car, si l'on introduit du méthane à l'intérieur d'une flamme de température très élevée, on n'observe pas trace du spectre de Swan (Haber et Lacy) ⁽¹⁾.

3° Mais ce n'est pas tout ; M. Gouy, dans ses recherches photométriques sur les flammes colorées ⁽²⁾, a montré que beaucoup des raies métalliques sont notablement plus brillantes dans le cône intérieur que dans le reste de la flamme.

Un fait analogue a été mis particulièrement en évidence par MM. de Watteville et Hemsalech ⁽³⁾ : le cône bleu émet un grand nombre de raies ultraviolettes du fer, qui ne se retrouvent pas dans la flamme oxyhydrique, et à peine dans la flamme oxyacétylénique.

De l'ensemble de tous ces faits se dégage la conclusion suivante :

Le rayonnement du cône bleu est un phénomène de luminescence.

⁽¹⁾ LACY, *Zeitsch. für phys. Chem.*, t. LXIV, 1908, p. 633. — HABER, *loc. cit.*, t. LXVIII, 1910, p. 726.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1879, *loc. cit.*

⁽³⁾ DE WATTEVILLE, *Thèse à la Faculté des Sciences de Paris*, 1904. — HEMSALÉCH et de WATTEVILLE, *Comptes rendus*, 7 fév. 1910, 21 avril 1908, 13 déc. 1909.

C'est pour préciser cette idée, et pour tâcher d'obtenir quelques renseignements sur le mécanisme de cette émission, que j'ai entrepris la mesure des pouvoirs émissif et absorbant du cône intérieur, de la flamme du bec Bunsen.

3. La méthode de la disparition des raies. — J'ai d'abord essayé d'observer le renversement de certaines bandes du spectre de Swan, notamment la tête de bande verte $\lambda = 0^{\mu},516$ qui est d'une netteté et d'une intensité remarquables. L'expérience n'a jamais réussi, même en plaçant 20 flammes l'une derrière l'autre. Cet insuccès pouvait être dû à la faiblesse du pouvoir absorbant du cône bleu pour les radiations qu'il émet ou bien à la complexité de son spectre.

La première cause était la plus importante. En effet, j'ai tenté de mesurer au spectrophotomètre le pouvoir absorbant d'une série de 20 cônes bleus, et j'ai trouvé qu'il était inférieur aux erreurs d'expérience ⁽¹⁾.

J'ai refait ensuite la même expérience en remplaçant l'œil par un microradiomètre, et j'ai pu observer une absorption réelle de l'ordre de 1 à 2 pour 100, mais il m'a été impossible de la mesurer avec précision.

La méthode que j'ai adoptée finalement est fondée sur le principe suivant :

Lorsqu'on essaie de renverser les raies faibles, ou les bandes émises par une flamme, on constate que le spectre discontinu s'efface peu à peu, se noie dans le spectre continu et finit par disparaître entièrement. Si l'on opère dans des conditions invariables, une raie donnée, émise par une flamme donnée, disparaît toujours lorsque l'intensité (ou la température) de la source renversante est

(1) Gouy avait observé un résultat analogue pour tous les spectres de bandes.

voisine d'une certaine valeur bien déterminée. Lorsque plusieurs observateurs font la même expérience, cette intensité varie de l'un à l'autre, mais reste constante pour chacun d'eux. Évidemment, il ne s'agit pas ici d'une constance absolue, car le phénomène n'est pas suivi de l'effet inverse, comme dans le cas du renversement véritable. Mais si l'expérience est faite avec soin, par un observateur ayant l'habitude des mesures spectrophotométriques, la *température de disparition* d'une raie donnée peut s'évaluer avec une certaine exactitude.

La raison du phénomène de disparition est simple : l'œil n'est pas un appareil photométrique d'une précision infinie : en général des différences d'éclat de l'ordre de 2 pour 100 et même davantage, lui échappent entièrement, même pour les régions du spectre où sa sensibilité est la plus grande (jaune et vert).

De plus, les *erreurs relatives moyennes ne dépendent pas de la valeur absolue de l'intensité*, au moins entre de très larges limites ; elles ne dépendent que de la longueur d'onde et des facultés visuelles de l'observateur. Cette propriété importante de la vision est bien connue de tous ceux qui se sont occupés de photométrie.

Appelons E_λ le pouvoir émissif de la source étudiée par la raie considérée, A_λ son pouvoir absorbant, i_λ le pouvoir émissif de la source placée en arrière.

Si la sensibilité de l'œil était infinie, on observerait toujours le renversement, lorsque

$$i_\lambda = E_\lambda + i_\lambda(1 - A_\lambda) \quad \text{ou bien} \quad i_\lambda = \frac{E_\lambda}{A_\lambda} = I_\lambda,$$

I_λ étant le pouvoir émissif du corps noir dont la température est égale à la température d'émission de la raie λ . Mais comme les différences d'éclat de l'ordre de ηi_λ ($\eta = 2$ pour 100, par exemple) ne sont plus appréciables

la raie disparaît lorsqu'on a

$$E_{\lambda} + i_{\lambda}(1 - A_{\lambda}) = i_{\lambda}(1 + \eta_1)$$

ou

$$I_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{A_{\lambda}} = i_{\lambda} + \frac{\eta_1}{A_{\lambda}}.$$

La raie étudiée disparaîtra donc avant que i_{λ} soit égal à I_{λ} et d'autant plus tôt que A_{λ} sera plus petit.

Si donc on place l'une derrière l'autre 2, 3, ..., n flammes identiques, le pouvoir absorbant sera multiplié dans chaque cas par 2, 3, ..., n , et l'on aura une série d'équations

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} i_{1\lambda} = I_{\lambda} - \frac{\eta_1}{A_{\lambda}}, \\ i_{2\lambda} = I_{\lambda} - \frac{\eta_2}{A_{\lambda}}, \\ \dots\dots\dots, \\ i_{n\lambda} = I_{\lambda} - \frac{\eta_n}{n A_{\lambda}}; \end{array} \right.$$

les $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ étant tous du même ordre de grandeur. $i_{n\lambda}$ se rapprochera asymptotiquement de I_{λ} .

On pourra tracer la courbe $i_{n\lambda} = f(n)$. Si l'on peut déterminer son asymptote, on a immédiatement I_{λ} et, par suite, la température d'émission de la raie.

Cela est particulièrement facile, lorsqu'on est arrivé au point où $i_{n\lambda}$ ne varie plus sensiblement avec n . C'est ce que j'ai pu réaliser pour les bandes du calcium et du strontium (Chapitre III), mais cela m'a été impossible pour le cône bleu. Au lieu de mesurer $i_{1\lambda}, i_{2\lambda}, i_{n\lambda}$, il est plus commode de déterminer les températures correspondantes de la radiation $T_1, T_2, \dots, T_n$: ce sont les températures de disparition de la raie étudiée. Comme on est ici dans le spectre visible, la formule de Wien est applicable et l'on a

$$i_{1\lambda} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\beta}{\lambda T_1}} \quad \text{où} \quad \beta = 1,46 \text{ C. G. S.},$$

$$I_{\lambda} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\beta}{\lambda T}},$$

pouvoir absorbant A_λ est très faible. Cette méthode ne prétend donc pas à une exactitude rigoureuse, mais permet de se rendre compte de l'allure et de l'ordre de grandeur des phénomènes.

4. Application au cône bleu. — Si l'on voulait opérer tout à fait correctement, il faudrait étudier le rayonnement des flammes divisées par le procédé de Smithells et Teclu (*fig. 11*). C'est ce que j'ai tenté de faire, mais il m'a été impossible d'obtenir ainsi plus de 5 à 6 cônes bleus fixés d'une façon stable à l'intérieur d'un grand tube de verre.

C'est pourquoi j'ai finalement laissé brûler les flammes à l'air.

Comme le cône bleu est la seule région de la flamme qui émette le spectre de Swan, son rayonnement se trouve par cela même isolé.

Le dispositif expérimental était celui qui est représenté sur la figure 14. Pour obtenir des flammes identiques, placées les unes derrière les autres, j'ai pris une série de 6 tubes de laiton de même diamètre dans lesquels étaient tracés 1, 2, 5, 10, 15 ou 20 traits de scie égaux et séparés par des intervalles de 5^{mm} (*fig. 20*).

Le mélange combustible arrivait aux deux bouts des tubes. On obtenait ainsi des flammes bien séparées et identiques les unes aux autres. Pour faire une série de mesures, on plaçait successivement chacun des tubes en *f* (*fig. 14*), et l'on notait chaque fois la température de disparition de l'une des têtes de bandes étudiées ⁽¹⁾.

Il était nécessaire de connaître exactement les proportions du mélange explosif, dont dépend la température

(1) La longueur des traits a été choisie de telle sorte que tous les rayons lumineux formant l'image I^2 traversent toutes les flammes d'un même tube comme le montre la figure 20.

de disparition des raies étudiées. Comme pour les expériences sur le bec Méker, l'air ainsi que le gaz d'éclairage

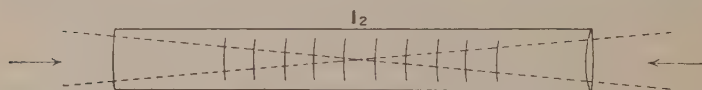


Fig. 20. — Tube de 10 cônes bleus.

passaient à travers des tubes de verre munis de manomètres de Töpler permettant de mesurer leur débit. Les proportions correspondant au maximum de température n'étaient pas les mêmes dans les deux cas, car l'air extérieur intervenait dans la combustion des flammes isolées qui se formaient sur les tubes de laiton.

Les expériences ont porté sur les deux têtes de bandes :

$$\lambda = 0^{\mu},516 \text{ (vert)} \quad \text{et} \quad \lambda = 0^{\mu},431 \text{ (violet)}.$$

Pour la première, les mesures ont été faites à l'œil, pour des mélanges explosifs de diverses compositions. Leurs résultats sont reproduits sur la figure 21. Les ordonnées des courbes en traits pleins représentent les températures de disparition de la bande verte, chaque courbe correspondant à un nombre donné de cônes. En abscisses sont portées les compositions des mélanges gazeux. Les ordonnées de la courbe inférieure représentent la température d'un fil de platine plongé dans la flamme du tube à 20 traits de scie.

Enfin, celles de la courbe supérieure sont proportionnelles aux températures d'émission (valeurs moyennes) calculées d'après les équations (2). Je n'ai évalué ces températures que pour les trois mélanges explosifs à 22, 27,5 et 33 pour 100 de gaz d'éclairage. Les mesures relatives à ces trois points ont été assez nombreuses et soignées pour permettre de calculer les moyennes avec quelque précision.

Dans le Tableau suivant se trouvent les valeurs de $\frac{\eta}{A_{\lambda}}$

(A_λ étant le pouvoir absorbant de 20 cônes bleus placés l'un derrière l'autre), et de la température d'émission T

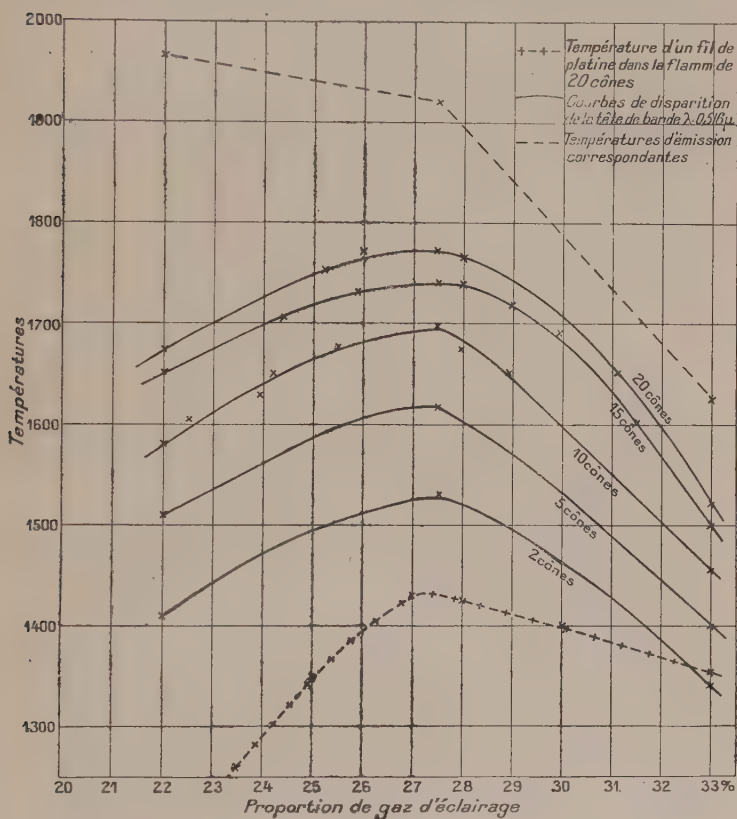


Fig. 21.

de la raie verte, calculées à l'aide de différents groupes de deux des équations (2). Dans la première colonne sont indiquées les courbes de la figure 21 qui ont servi au calcul.

Les moyennes finales sont calculées en donnant un poids double aux nombres extrêmes de chaque colonne, qui ont plus de chances d'être exacts. En effet, ils cor-

respondent à deux flammes dont les pouvoirs émissifs sont très différents :

Cônes.	Mélange					
	à 22 pour 100 de gaz.		à 27,5 pour 100 de gaz.		à 33 pour 100 de gaz.	
	$\frac{\eta}{A_\lambda}$	T, degrés C.	$\frac{\eta}{A_\lambda}$	T, degrés C.	$\frac{\eta}{A_\lambda}$	T, degrés C.
2 et 20...	7	1990	1,5	1910	1,2	1610
5 et 20...	6	1960	2,3	1950	2,5	1600
10 et 20...	9	1960	1,8	1910	2,3	1670
15 et 5...	6	1990	1,5	1930	4	1700
10 et 2...	6	1950	1,3	1900	0,68	1600
	Moy.	1970	Moy.	1920	Moy.	1640

5. **Résultats.** — Il suffit d'examiner la figure 21 pour se rendre compte que la luminescence du cône bleu est indiscutable. En effet :

1° Déjà les courbes de dispartion de la raie verte sont très différentes de la courbe des températures (courbe du bas) ; les unes s'inclinent fortement vers la droite, l'autre vers la gauche.

2° La température d'émission de la tête de bande verte est nettement supérieure à la température maxima de la flamme (1840° à 1850°).

La différence est de 80° lorsque la proportion de gaz d'éclairage est de 27,5 pour 100 ⁽¹⁾. Lorsque la proportion de gaz est plus faible, la flamme devient oxydante, sa température diminue rapidement. Au contraire la température d'émission de la raie verte continue à augmenter. Le pouvoir émissif E_λ diminue, il est vrai, comme le

(1) C'était pour cette composition du mélange explosif que les flammes données par les tubes de laiton atteignaient leur plus haute température. Pour le bec Méker la proportion de gaz était bien moins forte. C'est que l'air extérieur intervient ici et s'ajoute à l'air qui sort des brûleurs.

montrent les courbes de disparition, mais le pouvoir absorbant A_λ décroît encore plus rapidement (*cf.* le Tableau de la page précédente) et le rapport $\frac{E_\lambda}{A_\lambda}$ augmente.

Cet accroissement n'est pas absolument certain, étant donnée la difficulté des mesures lorsque A_λ est petit, mais il semble évident que la luminescence devient de plus en plus importante à mesure que la proportion d'air augmente.

Lorsque la quantité de gaz présente dans le mélange est considérable (33 pour 100), la température d'émission de la bande $\lambda = 0^{\mu},516$ est relativement faible ;

3° La température d'émission de la bande étudiée est toujours très inférieure à celle de la flamme de gaz et d'oxygène (2450°).

Elle se rapproche davantage de celle des flammes de bec Bunsen. *Deux facteurs interviennent donc probablement dans l'émission du spectre de Swan, la température et l'énergie chimique.*

Si l'on étudiait des cônes bleus plus chauds que ceux que donne l'explosion d'un mélange d'air et de gaz d'éclairage, par exemple ceux qui se produisent dans les chalumeaux à oxygène, on obtiendrait probablement des effets de luminescence moins intenses.

Ceci est conforme à une observation de MM. Hemsalech et de Watteville : les spectres émis par la zone d'explosion se distinguent de moins en moins de ceux qui sont produits par le reste de la flamme à mesure que celle-ci devient plus chaude. Dans le chalumeau oxyacétylénique, la différence est à peu près nulle.

Au contraire dans la flamme du mélange d'air et de sulfure de carbone, dont la température est voisine de 1000°, les effets de luminescence sont énormes (Pringsheim).

Pour terminer j'ai étudié l'émission de la tête de bande violette $\lambda = 0,431$ à l'aide d'une méthode photogra-

phique analogue à celle qui m'avait servi pour les raies du potassium et du rubidium. J'ai déterminé les températures de disparition sur la plaque photographique. Toutes les spectrographies d'une même série ont été faites sur les plaques d'une même boîte ⁽¹⁾; les temps de pose étaient choisis de telle sorte que tous les spectres fussent d'intensité et de netteté égales.

Les résultats relatifs au mélange à 27,5 pour 100 de gaz d'éclairage sont les suivants :

Température de disparition en degrés C.....	Nombre de cônes.					
	1.	2.	5.	10.	15.	20.
	1510	1550	1640	1700	1750	1785

Les différentes températures d'émission obtenues à l'aide des équations (2) sont, suivant les données choisies :

2000°, 2050°, 1930°, 1990°, 1930°.

Valeur moyenne 1980°.

Le nombre obtenu est voisin de celui qu'avait donné la bande verte $\lambda = 0^{\mu},516$. L'émission des différentes bandes du spectre de Swan semble donc être un seul et même phénomène.

(1) Sur chaque plaque se trouvaient 7 à 8 spectres.

Vu et approuvé :

Paris, le 22 avril 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 22 avril 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE.	
CHAP. I. — Les lois thermodynamiques du rayonnement....	5
1. Définitions et notations.....	5
2. Les lois de Kirchhoff.....	10
Définition provisoire de la température de la radiation.....	12
3. La pression de radiation.....	14
4. La loi de Stefan-Boltzmann.....	19
5. La loi de Wien.....	20
6. La température de la radiation.....	29
CHAP. II. — Quelques théorèmes de mécanique statistique..	32
1. Degrés de liberté; extension en phase.....	32
2. Théorème de Liouville.....	36
3. Répartition la plus probable; température. Analogies thermodynamiques.....	37
4. Équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté....	42
5. Entropie et probabilité.....	44
CHAP. III. — Difficultés de la théorie classique (Lord Rayleigh, Jeans, Lorentz).....	45
1. Introduction.....	45
2. Théorie de Jeans, principes généraux.....	48
3. Vibrations propres du parallélépipède. Développement en série de Fourier.....	52
4. Valeurs de l'énergie.....	56
Expressions finales du champ électrique.....	59
5. Application du théorème de l'équipartition de l'énergie..	61
Nombre de degrés de liberté.....	61
Loi de Lord Rayleigh.....	62

	Pages.
6. Sur l'application de la théorie cinétique des métaux au rayonnement.....	63
CHAP. IV. — Les résultats expérimentaux.....	66
1. Le rayonnement du corps noir. Courbes isochromatiques et isothermes.....	66
2. Formules proposées (Wien et Planck).....	69
3. Chaleurs spécifiques.....	74
4. Les résultats de Nernst. Formules d'Einstein, de Nernst-Lindemann et de Planck.....	76
CHAP. V. — La théorie de Planck.....	81
1. Dans quel sens faut-il modifier les théories statistiques?	81
2. Théorie de MM. Ehrenfest et Poincaré.....	84
3. Théorie de MM. Ehrenfest et Poincaré. Application de la loi de Wien.....	89
4. Théorie de MM. Ehrenfest et Poincaré. Conditions auxquelles l'énergie totale du spectre reste finie.....	90
5. Théorie de MM. Ehrenfest et Poincaré. Conclusions....	93
6. Conditions de validité de la formule de Wien pour les courbes longueurs d'onde.....	95
7. Théorème de M. Poincaré.....	97
8. Hypothèses de Planck.....	98
Calcul de la constante d'Avogadro.....	100
Remarques sur la première théorie de Planck.....	101
9. Deuxième théorie de Planck.....	103
10. La signification physique de l'hypothèse de Planck....	107
11. Interprétations proposées.....	108
Hypothèse des éléments d'énergie ou des quanta de lumière.....	109
Objections	112
12. Théorie des éléments d'action.....	113
13. Quelques relations numériques.....	116
Hypothèse de Haas.....	116

DEUXIÈME PARTIE.

Rayonnement des flammes et des vapeurs métalliques.

CHAP. I. — Rayonnement purement thermique et lumine-	
cence.....	120
1. Historique.....	120

TABLE DES MATIÈRES.

205

	Pages.
2. Définitions	125
La luminescence est un phénomène irréversible.	
Interprétation au point de vue moléculaire.....	125
3. Principes des méthodes expérimentales.....	129
CHAP. II. — Émission et absorption des rayons restants par la flamme du bec Bunsen.....	132
1. Constitution de la flamme.....	132
2. Dispositif expérimental.....	136
3. Résultats qualitatifs.....	138
4. Résultats quantitatifs.....	139
5. Étalonnage du microradiomètre.....	143
6. Température de la flamme.....	145
Calcul des erreurs.....	145
7. Les expériences de M. Schmidt.....	147
CHAP. III. — Émission et absorption des raies et bandes mé- talliques par la flamme du bec Bunsen.....	150
1. Généralités. Expériences de contrôle.....	150
2. Méthode du renversement des raies.....	151
Précision de la méthode.....	154
3. Température d'émission des raies D.....	155
4. Température d'émission de diverses raies et bandes métalliques.....	159
Expériences de Kurlbaum et Gunther Schulze.....	159
Discussion.....	161
5. Température de la flamme en fonction de la composition du mélange explosif.....	163
6. Conclusion	165
CHAP. IV. — La température de la flamme oxyhydrique et des flammes à oxygène pur.....	167
1. Expériences préliminaires.....	167
Mesures sur les rayons restants.....	168
Mesures sur la raie D.....	169
2. Mesures définitives.....	172
CHAP. V. — Sur le rôle des phénomènes chimiques dans la création des centres lumineux.....	174
1. Introduction.....	174
2. La théorie de M. Fredenhagen.....	175

	Page
3. Affaiblissement de la raie D en présence de chlore. Application de la loi d'action de masses.....	177
4. La théorie de M. Pringsheim.....	180
5. Discussion expérimentale.....	182
6. Interprétation des faits observés par M. Pringsheim...	184
7. Conclusions.....	187
CHAP. VI. — Le rayonnement du cône bleu.....	189
1. Introduction..	189
2. La nature du cône bleu.....	190
3. La méthode de la disparition des raies.....	193
4. Application au cône bleu.....	197
5. Résultats	200



SECONDE THÈSE.

—•••—
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Réactions photochimiques réversibles.

Vu et approuvé :

Paris, le 22 avril 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 22 avril 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

49820 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

Quai des Grands-Augustins, 55.

ms. 11